

А.Д. Верхотуров, И.А. Подчерняева,
В.М. Панашенко, Л.А. Коневцов

**ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА И ЕГО
СПЛАВОВ МЕТАЛЛАМИ И КОМПОЗИЦИОННЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ**



Комсомольск-на-Амуре
2014

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Дальневосточное отделение
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения и металлургии
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт водных и экологических проблем
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт материаловедения ХИЦ

А.Д. Верхотуров, И.А. Подчерняева, В.М. Панашенко, Л.А. Коневцов

ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ МЕТАЛЛАМИ И КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

под редакцией член-корреспондента РАН А.А. Буренина

Комсомольск-на-Амуре
2014

УДК 621.791

ББК 34.65

345

Электронское легирование титана и его сплавов металлами и композиционными материалами: моногр. / А.Д. Верхотуров, И.А. Подчерняева, В.М. Панашенко, Л.А. Коневцов; под ред. член-корреспондента РАН А.А. Буренина. – г. Комсомольск-на-Амуре: ИМиМ ДВО РАН, 2014. – 320 с.
ISBN 978-5-7442-1547-7

В монографии приведены результаты исследований процесса электронского легирования титана и его сплава: эрозии электродов, формирования легированного слоя и его свойств. Показана взаимосвязь состава, структуры и свойств легированного слоя с составом структуры и свойствами электродных материалов, а также с использованной технологией. При этом в работе по повышению физико-химических и эксплуатационных свойств использовались как традиционные легирующие материалы – металлы, графит, интерметаллиды, карбиды, бориды, твердые сплавы, так и новые электродные материалы на основе карбидов, боридов тугоплавких композиционных материалов. Приведён систематический анализ и обобщение результатов исследований, выполненных как авторами, так и литературных данных. Показана перспективность использования метода ЭИЛ особенно для повышения твёрдости, износостойкости, жаростойкости титана и его сплавов.

Монография предназначена для научных сотрудников, инженеров, аспирантов, занимающихся вопросами поверхностного упрочнения титана и его сплавов.

Ил. 204, табл. 107, библиография 316

Рецензенты:

д. т. н., с. н. с., доцент, И. Г. Сапченко;

д. т. н., проф., В. И. Муравьев

Утверждено к печати ученым советом ИМиМ ДВО РАН

Рекомендовано к печати Объединенным ученым советом по физико-математическим и техническим наукам ДВО РАН

ISBN 978-5-7442-1547-7

© Верхотуров А. Д., 2014

© Подчерняева И. А., 2014

© Панашенко В. М., 2014

© Коневцов Л. А., 2014

Введение

Постоянное совершенствование новой техники требует во многих случаях использовать в качестве конструкционных материалов титан и его сплавы, обладающие по сравнению с другими преимуществом в сочетании ряда свойств. В первую очередь, это сочетание свойств высокой удельной прочности (выше, чем у большинства сталей) и коррозионной стойкости, которые определили применения титана в ведущих отраслях машиностроения – аэрокосмического, судостроительного производства, химической промышленности. При этом титановые сплавы применяют в авиации и в космической технике при температурах 250... 700 °С, тогда как алюминиевые, магниевые, другие лёгкие сплавы использовать нельзя. Следует отметить успешное использование титана и его сплавов и в медицинской технике.

Титан является одним из распространённых элементов земной коры. Природные ресурсы титана превышают в несколько раз общее количество известных и широко применяемых металлов – меди, никеля, свинца, цинка, сурьмы, висмута, золота, платины. По содержанию в земной коре титан занимает четвертое место среди металлов – после алюминия, железа, и магния. Кларковское число титана (по разным данным) достигает 0,4-0,63 %. Замечательной отличительной совокупностью свойств титана и его сплавов являются такие физико-химические и эксплуатационные свойства, как малая плотность, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, технологичность при обработке давлением, хорошая свариваемость, хладостойкость.

Однако открытие титана и его практическое использование произошло сравнительно поздно, в самом конце XVIII в., когда немецкий химик М.Г. Клапрот пришёл к выводу, что минерал рутил представляет окисел нового элемента (1795г.). После этого было много предпринято попыток получить чистый титан и только в 1875 г. Это удалось русскому учёному, профессору Московского университета Д.К. Кириллову, а затем в 1887 г. Нильсону и Петерсону [1] восстановлением четырёххлористого титана металлическим натрием. Достижением технологии получения титана была также технология Хантера, в 1910 г. он получил брусок титана с примесями менее 0,51 %.

Первый технологический процесс, открывший перспективы производства титана в промышленном масштабе, был разработан Кролем только в 1940г, сущность которого заключалась в восстановлении четырёххлористого титана магнием. Титан, полученный в значительных количествах этим способом, послужил основой для приготовления многих сплавов, исследование которых показало, что эти материалы обладают рядом свойств и выгодно отличаются от сплавов на основе железа, алюминия и других материалов. Промышленное производство титановых сплавов началось в США только в 1948 г. и оно непрерывно возрастает [5]. Более того, в последнее время, например в [2-6], утверждается, что XXI век – это век титана: “С наступлением XXI века в России появилось понятие перехода в ТИТАНОВЫЙ ВЕК, как новую материальную и духовно-нравственную эпоху развития” [6].

В СССР работы по производству титана начались в 1947 г. в Государственном институте редких металлов под руководством академика Н.П. Сажина, а затем продолжены в ВИАМЕ. В 1953 г. на Ступинском металлургическом заводе (Подмосковье) была налажена работа по выплавке титановых слитков весом до 100 кг на базе вакуумной печи. К тому времени для получения титана и его сплавов на практике начали применять электронно-лучевой и плазменно-дуговой методы.

Повышенный интерес к титану и его сплавам в середине прошлого века побудил научные организации и отдельных учёных к изучению их состава, структуры и свойств, а также к изучению диаграмм состояния, компонентами которых являются титан и легирующий металл. В СССР вышла фундаментальная монография В.Н. Ерёмченко “Титан и его сплавы” в 1955 году. Редактор второго издания этой монографии директор Института проблем материаловедения АН УССР (г. Киев), выдающийся учёный И.Н. Францевич писал: “Ещё с большим основанием чем в 1955г. можно назвать книгу В.Н. Еременко «Титан и его сплавы» единственным в мировой литературе полным справочником – пособием,

охватывающим все вопросы физики, химии и технологии титана и его сплавов включающим все изученные до настоящего времени двойные системы и диаграммы равновесия с титаном, выступающим в качестве основной составляющей” [7].

Книга В.Н. Ерёмченко и труды других советских и российских учёных сыграли огромную роль в становлении и развитии промышленности титана и его сплавов в СССР, а затем и в России, что позволило в настоящее время России занимать ведущие позиции в получении титана и его сплавов, а также изделий из них для авиакосмической техники [8-11]. Российская компания “ВЕМПО-АВИСМА” единственная в мире имеет полный цикл переработки титана, по степени универсальности и эффективности производства компании сегодня нет равных. Компания поставяет титан и его сплавы, а также заготовки не только для российского авиакосмического производства, но и за рубежом, в частности, для производства самолётов “Боинг-777”, “Боинг-787”, “А-380”.

В авиастроении особенно ценятся коррозионная устойчивость, химическая инертность, прочность, твёрдость и теплопроводность титана, а также его, в отличие от алюминия, высокая жаростойкость [8-11]. Использование титана – один из ответных вызовов на требования аэрокосмической эры человечества.

Однако и титан, как выяснилось, тоже имеет недостатки при использовании в качестве конструкционного материала. Среди основных недостатков функциональных свойств титана и его сплавов можно отметить следующее:

- низкие характеристики при работе на трение и износ,
- высокая склонность к контактному схватыванию при трении,
- склонность к задирам при трении,
- сравнительно низкая жаростойкость, высокотемпературное охрупчивание (при $t \geq 700$ °С).

В связи с чем постоянное повышение требований к материалам авиакосмической, судостроительной техники и химической промышленности требует устранения указанных недостатков титана и его сплавов.

Анализ литературных данных [9, 12, 13] показывает, что эффективными методами снижения коэффициента трения, уменьшения склонности к контактному схватыванию, задирам, повышению жаростойкости, в некоторых случаях и коррозионной стойкости титана и его сплавов является использования поверхностного легирования и упрочнения.

В настоящее время наука и техника располагают значительным набором методов в этом направлении [2]. В [13] показано, что для поверхностного упрочнения титана и его сплавов имеет перспективы метод электроискрового легирования (ЭИЛ) отличающейся эффективностью, простотой выполнения технологических операций и низкой энергоёмкостью.

В 2013 году исполнилось 70 лет открытию, сделанному выдающимися советскими учеными Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко, сущность которого заключается в том, что электрическая искра может быть использована как технологический инструмент, как для размерной обработки, так и легирования металлических поверхностей.

Процесс исследования и практического использования метода ЭИЛ в соответствии с данными [14, 15] можно подразделить на два основных этапа – начальный “железный” 1943-1980 и современный (“титановый”) 1980 и до настоящего времени.

Первые систематические научные исследования по ЭИЛ титана и его сплавов были начаты в Институте прикладной физики АН Молдавии (Б.Р. Лазаренко, А.Е. Гитлевичем, В.В. Михайловым) [16] и в Институте проблем материаловедения АН УССР (Г.В. Самсоновым, А.Д. Верхотуровым, И.И. Тимофеевой, А.Н. Пилянкевичем, Ю.Г. Ткаченко, И.А. Подчерняевой).

Если на начальном этапе развития метода, “железом” исследовались преимущественно вопросы формирования легированного слоя (ЛС), его свойства и практическое использование при ЭИЛ углеродистых, легированных, быстрорежущих сталей, а также бронзы, латуни для разного рода деталей машин и инструмента, то на втором этапе стратегическим направлением исследованием являются работы по упрочнению твёрдых сплавов и титановых

сплавов. При этом практическое использование метода в значительной степени смещается в сторону повышения работоспособности титана и его сплавов.

В статье [17] впервые сделана попытка обобщения некоторых данных по ЭИЛ титана и его сплавов. Однако, как показали эти предварительные исследования, возникла необходимость более широкого обобщения с привлечением данных по созданию новых электродных материалов, возникла идея создания обобщающей монографии, которая и предлагается читателю. В связи с этим в данной монографии отражены также результаты исследований, выполненных не только авторами, но и учёными кишинёвской школы Б.Р. Лазаренко: А.Е. Гитлевичем, В.В. Михайловым и другими; киевской школы Г.В. Самсонова: И.А. Подчерняевой, Ю.Г. Ткаченко, Г.А. Бовкун и другими; хабаровской школы А.Д. Верхотурова: С.В. Николенко, Ю.И. Мулина и другими.

Материалы могут служить основой для разработки технологических рекомендаций, стандартов, учебно-методических пособий, для профессиональной подготовки инженерных и научных кадров в области поверхностного упрочнения и легирования титана и его сплавов.

Литература

1. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. Издание второе. Киев: Изд-во Академии наук Украинской ССР, 1960. 500 с.
2. Кудрявцев Ю.Н., Резниченко В.А. Альтернативные возможности производства и обработки титана на основе инновационных российских технологий. Труды IV Евразийского Симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для холодного климата. Якутск: Изд-во ИЯЦ СО РАН, 2008. С. 192-198.
3. Кудрявцев Ю.Н. Титановый век: надежды, проблемы, опасности // Журнал Титан. 2002, №1. С. 70-75.
4. Кудрявцев Ю.Н. Титановый век: повестка дня – альтернативный титан // Журнал Титан. 2005, № 2. С. 81-84.
5. Кудрявцев Ю.Н. Титановый век – технологии (продолжение темы) // Журнал Титан. 2004, № 1. С. 65-73.
6. Кудрявцев Ю.Н., Резниченко В.А. Титановый век – наше будущее. Титановый мир – наш будущий дом // Журнал Титан С. 136-142.
7. 4. Францевич И.Н.. От редактора к книге В.Н. Ерёменко “Титан и его сплавы”. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. С. 3.
8. Муравьев В.И., Бахматов П.В., Долотов Б.И., др. Обеспечение надёжности конструкций из титановых сплавов / ред. В.И. Муравьев. М.: “Эком”, 2009. 752 с.
9. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М.: Машиностроение, 1990 400 с.
10. Корнилов И.И. Титан. М.: Наука, 1975. 305 с.
11. Колычев Б.А.. Физическое металловедение титана. М.: Металлургия, 1968. 180 с.
12. Ляшенко Б.А., Соковых Е.К., Мироненко В.И., др. Оптимизация технологии нанесения покрытий по критериям прочности и износостойкости. Киев: Институт проблем прочности им. Г.С. Писаренко НАН Украины, 2010. 193 с.
13. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., др. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинёв: Штица, 1985. 196 с.
14. Базылько А.Г., Коваль Н.П., Корниенко А.И., др. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Библиографический указатель литературы за 1943-1973 гг. / ред. Б.Р. Лазаренко, Н.И. Лазаренко. Кишинёв: Изд-во “ШТИИИЦА”, 1974. 88 с.
15. Базылько А.Г., Гитлевич А.Е., Корниенко А.И., др. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Библиографический указатель литературы (1974-1979) / ред. Н.И. Лазаренко. Кишинёв. Изд-во “ШТИИИЦА”, 1981. 64 с.
16. Михайлов В.В. Исследование особенностей электроискрового легирования титана и его сплавов // Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев: ИПМ АН УССР, 1976. 15 с.
17. Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Верхотуров А.Д., др. Электроискровое легирование титана и его сплавов. Физико-технологические аспекты и возможность практического использования. Краткий обзор // Электронная обработка материалов. 2013, № 5. С. 21-44.

ГЛАВА 1. Некоторые сведения о титане и его сплавах

1.1. Титан

Титан (Ti) – химический элемент IV группы подгруппы А периодической системы элементов Менделеева с атомным номером 22, атомной массой – 47,90.

Наименование этого элемента произошло от имени древнегреческих богов титанов. Согласно древнегреческой мифологии титаны – дети Урана (Неба) и Геи (Земли), вступившие в борьбу с Зевсом за обладание небом были сброшенные за это в тартар (ад).

Титан, как химический элемент, был открыт более двух столетий лет назад любителем минералогии англичанином У. Грегором (1791 г.) (рис. 1.1,а), назвавшим его менаконит. Немецкий химик М.Г. Клапрот (рис. 1.1,б) определил, что минерал рутил представляет собой окисел нового элемента, названного им титаном, а в 1797 установил идентичность титана и менаконита. Шведский учёный Й.Я. Берцелиус в 1825 году, восстанавливая фтортитанат калия, впервые получил титан, но с большим количеством примесей.

Наиболее чистый, практически свободный от примесей металл впервые сумел получить русский учёный, профессор Московского университета Дмитрий Кириллович Кириллов. В 1875 г. он опубликовал работу “Исследования над титаном” по выделению чистого титана.

Затем образцы чистого титана удалось получить французскому химику А. Муассану (рис. 1.1,г) в 1885 г.

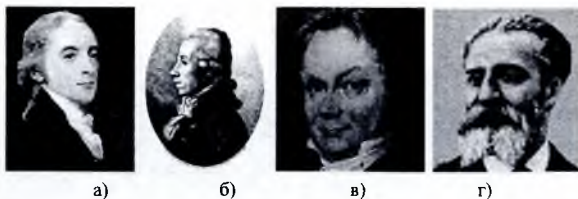


Рис. 1.1. Вильям Грегор (а), Мартин Генрих Клапрот (б), Йёнс Якоб Берцелиус (в), Фредерик Анри Муассан (г)

Первоначально титан считался малополезным металлом. Даже Д.И. Менделеев, делая обзор элементов IV группы в своём последнем прижизненном издании “Основ химии” в 1906 г., писал: “Так как титан и цирконий довольно редки в природе, имеют мало практического применения и не представляют новых форм соединений, то мы над ними не можем подробно останавливаться в этом сочинении”.

В XX веке, благодаря потребностям передовых отраслей машиностроения и в первую очередь, самолёто- и ракетостроения, производство титана и его сплавов интенсивно развивалось. Немецкий учёный Вильгельм Кроль в 1942 г. разработал промышленный способ его извлечения [1]. Если в 1947 г во всем мире производили менее 3 т. титана [2], то до 1955 г. было произведено первичного титана (губки) несколько сот тонн; в 1970 г. общее производство его достигло 20-30 тыс. т, в 1987 г. – около 200 тыс. т [1].

Титан является металлом светло-серого цвета, он широко распределён в земной коре и по содержанию элементов металлов в ней занимает четвертое место после алюминия, железа, магния – 0,63%. Наибольший интерес представляет сравнение Ti с Fe, Al, Mg.

Температура плавления Ti (1668 ± 4 °C в зависимости от степени его чистоты) почти в 3 раза выше, чем у Al и Mg, и на 120-150 °C выше температуры плавления Fe и сталей. Температура кипения 3260 °C. По удельному весу и модулю упругости титан занимает промежуточное положение между Al и Fe, что привлекает его применение в качестве основы для получения высокопрочных сплавов с малым удельным весом.

Энергетическое состояние электронов титана $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. Внешние

оболочки (3d и 4d) недостроены. В связи с этим титан относится к числу переходных металлов, что объясняет особенности его физико-химических и эксплуатационных свойств [1]. В соединениях Ti проявляет степень окисления преимущественно +4, реже +3 и +2. Природный титан – смесь стабильных изотопов с массовыми числами 46 (7,99%), 47 (7,32%), 48(73,99%), 49 (5,46%) и 50 (5,25%). Обнаружены также радиоактивные изотопы с массовыми числами 43-45, количество которых не превышает тысячных долей процента. Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 41, 42, 51 и 52, их периоды полураспада – минуты и менее.

Титан – довольно распространенный элемент. Содержание его в земной коре 0,63%. Образует свыше 100 минералов, из них важнейшие – рутил, ильменит FeTiO_3 , титаномагнетит $\text{FeTiO}_3 \cdot x\text{Fe}_3\text{O}_4$, перовскит и титанит (сфен) $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$. Атомный радиус титана 1,46 Å, ионный радиус Ti^{4+} составляет 0,64 Å. Энергия ионизации $\text{Ti}^0 \rightarrow \text{Ti}^+ \rightarrow \text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ соответственно 6,83; 13,57; 28,14 и 43,24 эВ.

Титан имеет две полиморфные модификации: альфа (α) и бета (β). Низкотемпературная Ti_α -модификация имеет гексагональную плотноупакованную решётку с периодами $a = 2,9504$ Å и $c = 4,6833$ Å (25-882 °C), высокотемпературная Ti_β -модификация – объёмноцентрированную кубическую с периодом $a = 3,3065$ Å (при 900 °C). Температура полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения 882,50 °C. Полиморфное превращение при медленном охлаждении происходит по нормальному механизму с образованием полиэдрической структуры (рис. 1.2, а), а при быстром охлаждении – по мартенситному механизму с образованием игольчатой структуры (рис. 1.2, б) [4].

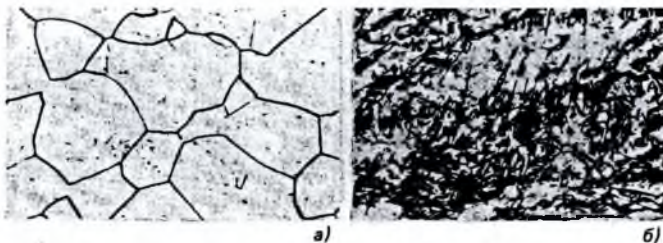


Рис. 1.2. Микроструктуры технического титана, х 340: а — после отжига; б — после закалки

Закалкой β-титан не сохраняется, в процессе охлаждения происходит бездиффузионное $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение. Примеси сильно изменяют свойства металлического титана. Приводимые ниже величины относятся к Ti высокой чистоты: $t_{\text{пл}} = 1668$ °C; $t_{\text{кр}} = 3260$ °C; теплота плавления, испарения и полиморфного превращения соответственно 5,0; 112,5 и 0,813 ккал/г-атом. Плотность (температура 25 °C) 4,51 г/см³; удельная теплоёмкость (температура 25 °C) 0,125 кал/г-град; коэффициент теплопроводности 0,04 кал/см сек. град (в интервале температур 0-200 °C); коэффициента линейного расширения $8,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ (в интервале температур 0-100 °C); удельное электрическое сопротивление (температура 0 °C) 42 мкОм см; температурный коэффициент электрического сопротивления 0,0055 град⁻¹; критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние ниже 0,53 К. Метал парамагнитен, его удельная магнитная восприимчивость (температура 20 °C) $3,16 \cdot 10^{-6}$. Давление насыщенного пара (температура 1490 °C) $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

Титан обладает высокими механическими характеристиками. Механические свойства титана существенно зависят от чистоты металла от примесей. Различают примеси внедрения – кислород, азот, углерод, водород и примеси замещения, к которым относятся железо и кремний. Хотя примеси повышают прочность, но одновременно они резко снижают пластичность, причём наиболее сильное отрицательное действие оказывают примеси внедрения, особенно газы. При введении всего лишь 0,03 % Н, 0,2 % N или 0,7 % О титан полностью теряет способность к пластическому деформированию и хрупко разрушается.

Технически чистый титан марки ВТ1-1 содержит не более, % (мас.): 0,30 Fe; 0,12 Si; 0,08 C; 0,15 O; 0,05 N; 0,012 H. По прочности и пластичности ВТ1-1 не уступает ряду углеродистых и Cr-Ni коррозионностойких сталей: $\sigma_b = 450-600$ МПа, $\sigma_{0,2} = 380-500$ МПа; $\delta > 25$ %, $\psi \geq 50$ %. При понижении температуры от комнатной до криогенных прочностные свойства растут при сохранении высокого уровня пластичности (табл. 1.1).

Чистый титан с малым содержанием водорода (менее 0,002 %) не обладает хладноломкостью при прочности $\sigma_b = 1300$ МПа и сохраняет высокую пластичность даже при температуре жидкого гелия ($\delta = 15-20$ %).

По удельной прочности в интервале температур 300-600 °С сплавы титана не имеют себе равных; при температуре ниже 300 °С они уступают алюминиевым сплавам, а выше 600 °С - сплавам на основе железа и никеля.

Титан имеет низкий модуль нормальной упругости ($E = 112$ ГПа), почти в 2 раза меньший, чем у железа и никеля, что затрудняет изготовление жёстких конструкций. Для повышения жёсткости приходится увеличивать толщину деталей и их массу.

Таблица 1.1. Механические свойства титана ВТ1-1 при криогенных температурах

Температура, К	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %
293	520	400	24	59
77	990	750	44	68
20	1280	900	29	64
4,2	1210	870	35	58

Хотя титан относится к числу химически активных металлов, он обладает высокой коррозионной стойкостью, так как на его поверхности образуется стойкая пассивная плёнка TiO_2 , прочно связанная с основным металлом и исключающая его непосредственный контакт с электролитом. Оксидная плёнка на титане возникает при окислении на воздухе, анодном окислении и самопассивации его не только в сильно окислительных, но и в слабокислых и нейтральных растворах. Толщина оксидной плёнки, образующейся на титане после длительного пребывания на воздухе, обычно достигает 5-6 нм.

Благодаря оксидной плёнке титан и его сплавы не корродируют в атмосфере, пресной и морской воде, устойчивы против кавитационной коррозии и коррозии под напряжением, а также в кислотах органического происхождения.

Перитектики с титаном образуют только серебро (с химическим соединением $TiAg$) и вольфрам (без химического соединения). Неограниченные твёрдые растворы с титаном образуют лишь тугоплавкие металлы (Zr, V, Mo, Nb). Среди них цирконий и ванадий образуют твёрдые растворы с минимумом температуры плавления, а молибден и ниобий – твёрдые растворы с повышающейся температурой плавления сплавов при их введении. С переходными металлами титан образует широкие области β -твёрдых растворов (со скандием и некоторыми металлами IV-VI групп) и сравнительно узкие – α -твёрдых растворов. Исключение составляет скандий, цирконий и гафний, с которым титан образует неограниченные ряды как β -, так и α -твёрдых растворов, и редкоземельные металлы, растворимость которых в β - и α -титане мала. Растворимость непереходных металлов в α - и β -титане изменяется в довольно широких пределах. Она очень мала и в системах с цинком и кадмием и велика в системах с алюминием и оловом. Большинство металлов в т.ч. все переходные, понижают температуру полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения, стабилизируя β -твёрдый раствор (β -стабилизаторы). Алюминий, галлий, кислород, азот, углерод и некоторые др. элементы, повышая эту температуру, стабилизируют α -твёрдый раствор (α -стабилизаторы).

Чистейший йодидный титан получают методом термической диссоциации из четырёх-йодидного титана, а также методом зонной плавки.

До сих пор неизвестно, какую роль выполняет титан в человеческом организме, но степень его концентрации позволила русскому академику В.И. Вернадскому высказать предположение о том, что титан нужен для организма и выполняет какие-то определенные жизненно важные функции [5]. Установлено, что титан безвреден для людей, в организме

взрослого человека находится около 20 мг титана. Богаты этим элементом селезенка, надпочечники и щитовидная железа, небольшое количество Ti в костях, зубах, материнском молоке. Японские ученые установили, что Ti преобладает в светлых волосах людей белой расы.

1.2. Сырьевая база титана

Титан занимает среди металлов четвертое место (после алюминия, железа и магния). В земной коре он составляет 0,6 %, то есть втрое больше, чем медь, цинк, никель, ванадий, хром и марганец вместе взятые. В основных почвенных зонах Европейской части Украины, Белоруссии, России содержание титана колеблется от одной до трёх четвертей процента. Больше всего титана в глинах, в суглинках его меньше в известковых почвах, пахотных землях и в пустынях. Высокий процент титана в глинистых грунтах Альп, в окрестностях Дели, в почвах Бразилии. На острове Святой Елены, до двух с 2,5 %, а в краснотемах Западного Самоа, содержание титана до 8-12 %.

Наиболее распространенными в природе комплексными рудами являются титаномагнетиты, которые образуют своеобразный железо-титано-ванадиевый пояс России от границ с Белоруссией до Чукотки [7].

Современное состояние производства титана и его пигментного диоксида в России переживает сырьевой кризис: при огромных ресурсах титана в недрах нашей страны титановое сырье практически ввозится из-за рубежа. Решить эту проблему возможно на основе комплексного использования титаномагнетитов с получением природно-легированных сталей с попутным выпуском искусственного сырья для производства титана, ванадия и их высших оксидов, имеющих широкое применение [6].

Выдающийся русский металлург, И.П. Бардин (рис. 1.3), 130-летие которого отмечалось в 2013 году, учитывая некоторые свойства титана и его распространенность в природе, назвал его “младшим братом железа, превосходящим его по всем основным качествам” [6] и предвещал ему большое будущее в технике, как и природно-легированным ванадиевым сталям. В связи с этим академическая наука в технике была ориентирована на разработку технологии комплексного использования массового сырья, каким являются титаномагнетиты.



Рис. 1.3. Выдающийся русский металлург, академик и вице-президент АН СССР, Герой Социалистического Труда, Иван Павлович Бардин (1883-1960)

Результаты этих исследований были проверены в опытно-промышленном масштабе с использованием титаномагнетитов Пудожгорского (Карелия) и Африкандского (Кольский полуостров) месторождений, а также на синтетических аналогах титаномагнетитов Урала, Центра, Дальнего Востока и др. на заводе «Сибэлэктросталь» (двухстадийная плавка титаната) [6, 8].

Итогом научных работ в этой области в последующие годы явились “Теоретические основы комплексной переработки нетрадиционного титано-редкометаллического и алюминиевого сырья”, удостоенные Государственной премии России за 2000 год [6], которые открыли возможность перехода к новой экологизированной технологии переработки титаномагнетитов. Так открылась перспектива использования титаномагнетитов как наиболее востребованного сырья на базе Дальневосточного химико-технологического комбината.

Коренные месторождения титаносодержащих руд, согласно данным учёных Романовского Н.П., Крюкова В.Г. (ИТИГ ДВО РАН), а также [9-11], широко распространены на территории Дальнего Востока России. Это магматические, метаморфические и россыпные (континентальные, прибрежно-морские) месторождения титаносодержащих руд и их проявления. Коренные месторождения титаносодержащих руд сосредоточены в пределах Восточно-Азиатского анортозитового пояса. На сегодня в западной, Каларской, части пояса разведаны и уже осваиваются месторождения Куранахское и Большой Сейим. Запасы по Куранахскому месторождению титана составляют 1,6-2,1 млн т, при содержании TiO_2 9,2-13,7 %, по месторождению Большой Сейим – 22,8 млн т. Прогнозные ресурсы TiO_2 превышают 30 млн т. Прерывистая цепь крупных габбро-анортозитовых массивов приурочена к тектоническим блокам архейских пород, где с большинством из массивов связано образование около двух десятков комплексных апатит-ильменит-титаномагнетитовых месторождений. В восточной Джугджурской части пояса выявлены Гаюмское, Маймаканское, Богиде, Геранское, Джанинское. Месторождения Давакит и Урожайное относятся к южной Баладекской части анортозитового пояса.

Наиболее полно изучено Куранахское месторождение. Оно представлено рядом протяжённых рудоносных зон размерами (5,5-6,5)х(1,5-2,0) км, в составе которых выделяется несколько десятков локальных рудных тел мощностью до 25 м при протяжённости 300-400 м. Доля массивных руд в их составе варьирует в пределах 4-80 %, чаще составляя 20-45 %. Руды легкообогатимы, пригодны для последующего передела и химико-металлургической переработки с получением ильменитового концентрата, пигментного диоксида титана.

Куранахское месторождение не является самым крупным объектом в пределах пояса. Оно изучалось в качестве эталона. На этом месторождении построен рудник мощностью 25 млн т руды в год. Расширение ресурсной базы рудника планируется за счёт близко расположенного более крупного месторождения Большой Сейим, на котором запасы TiO_2 оцениваются в 22,8 млн т. Прогнозные ресурсы TiO_2 превышают 30 млн т. Реальные перспективы промышленного освоения месторождений Куранахское и Большой Сейим связаны с их близостью, 15-27 км, к Байкало-Амурской железнодорожной магистрали. Месторождения Джугджурской и Баладекской частей анортозитового пояса изучены предварительно.

Прогнозные ресурсы TiO_2 по всем этим объектам определяются в 950 млн тонн. Естественно, что это объекты далёкой перспективы, и уже в настоящее время они связываются с возможным созданием Дальневосточных материаловедческих кластеров. Например, предполагаемый Дальневосточный минерало-материаловедческий кластер черной металлургии связывается с Амурской и Еврейской автономными областями. Он формируется на базе месторождений комплексных фосфор-железо-титановых (Куранахское и Большой Сейим). Дальнереченский кластер может быть сформирован на основе месторождений титана (Ариадненское) в Приморском крае, Халактырской россыпи с минералами титана, редких земель (размеры площади 500х60-150 кв. километров).

Ресурсы титана для наиболее значимых континентальных и прибрежно-морских россыпей Дальнего Востока оцениваются значительно более скромными показателями, хотя продукция уже получила некоторое значение. В Сахалинской области интерес представляют острова Курильской гряды с месторождениями золота и титана. Кроме месторождений титаномагнетитов и других титанатов Дальнего Востока и тяготеющих к ним месторождений промышленной зоны БАМа заслуживают не меньшего внимания аналогичные месторождения Алтая и Нижнего Приангарья, Республики Коми, Центра России и Колыского полуострова. На Урале Тобольское месторождение – “пляжевые россыпи” морского происхождения – 80% ильменита с небольшим содержанием циркона ZrO_2 , Кусинское, Конакское и Кочканарское месторождения – первичные скальные породы.

Россия располагает достаточными сырьевыми ресурсами и эффективными технологиями комплексного использования отечественного титанового сырья, чтобы удовлетворить потребности собственные в экспорте титана, а также занять подобающее место в мире, которое подготовила наука своими разработками [6, 12].

На Украине наиболее крупные месторождения титана: Приднепровье – вторичные (осадочные) рассыпные породы, располагаются грядами крупной и мелкой гальки, состоящей из рутила, ильменита и циркона; Полтавские и Сарматские – пески ильменита и рутила; Иршинское месторождение в Вольском районе (50-60% рутила).

Самая первая экспедиция на Луну доставила с нашего естественного спутника образцы пород с очень большим содержанием титана [5]. Образцы лунного грунта, впоследствии доставленные американскими кораблями и взятые в иных местах Луны, содержали меньше титана. Но даже и это “низкое” содержание Ti значительно превосходит процент содержания его в Земной коре. Луна богата титаном.

1.3. Свойства титана

Свойства титана мало изменяются в широком интервале температур, но сильно зависят от чистоты металла и предшествующей механической обработки. У титана высокой чистоты (йодидного) отожжённого в вакууме при температуре 800 °С, предел прочности на растяжение 25-27 кгс/мм², предел текучести 14-17 кгс/мм², относительное удлинение 55-10 %, модуль нормальной упругости 9850-10900 кгс/мм², НВ=73. У магнийтермического титана, плавленного, а затем отожжённого, эти величины соответственно 30-55; 41-48; 25-45; 11200-14500 и 90-150. На механические характеристики титана особенно резко влияют примеси водорода, азота, кислорода и углерода. Водород (0,01-0,005%) снижает ударную вязкость, обуславливая водородную хрупкость (рис. 1.4) [4].

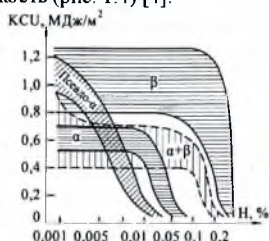


Рис. 1.4. Влияние водорода на ударную вязкость титановых сплавов

Эффективный способ борьбы с такой хрупкостью – вакуумирование сплавов. Азот, кислород и углерод (до 15 %) увеличивают твердость и прочность, значительно снижая пластичность. Так например титан, содержащий более 0,5 % N, становится хрупким и не может быть прокатан. Холодное деформирование заметно упрочняет металл. Так, предел прочности на растяжение йодидного титана, отожжённого в вакууме при температуре 800 °С, после обжатия на 50 % возрастает до 68-75 кгс/мм², относительное удлинение снижается до 5-11 %. Титан обладает высокой коррозионной стойкостью при низких и умеренных температурах.

Для повышения прочности титановых сплавов, их легируют марганцем, железом, алюминием, молибденом, хромом, ванадием, оловом, другими элементами. Азот, кислород и водород увеличивают прочность, но резко снижают пластичность, особенно высоколегированных сплавов. Почти все титановые сплавы легируют алюминием, который уменьшает удельную массу, повышает удельную прочность, жаропрочность и снижает склонность к водородной хрупкости. Прочность титановых сплавов – аддитивна степени легирования: складывается из прочности титана и эффектов упрочнения каждой добавкой. Упрочнение от введения химического элемента (1 %) составляет: марганца – 13 кгс/мм², железа – 12, алюминия – 7, молибдена – 6, хрома – 6, ванадия – 3,5 и олова 2 кгс/мм².

Титан обладает редкой способностью к сочетанию ряда ценных свойств: малая плотность вещества, высокая удельная прочность ($\sigma_s/\rho q$), коррозионная стойкость, технологичность при обработке методами давления (ковка, штамповка), свариваемость,

хладостойкость, немагнитность и ряд других. Такое сочетание свойств способствует широкому применению титана и его сплавов в различных отраслях машиностроения, в том числе авиационной, ракетостроения, судостроения и т.д. Тем ни менее, промышленный способ извлечения титана из руд был разработан лишь в 40-х годах XX века, особенно после получения слитков с регламентированным содержанием газовых примесей кислорода, азота и водорода.

Титан – лёгкий металл, его плотность при 0 °С составляет всего 4,517 г/см³, а при 100 °С – 4,506 г/см³. Титан относится к группе металлов с удельной массой менее 5 г/см³. Титан более чем в 1,5 раза тяжелее алюминия, и в этом он, конечно, ему проигрывает, но зато в 1,5 раза легче железа (7,8 г/см³). Однако, занимая по удельной плотности промежуточное положение между алюминием и железом, титан по своим механическим свойствам во много раз их превосходит). Ещё одна важная характеристика металла – предел текучести. Чем он выше тем лучше детали из этого металла сопротивляются эксплуатационным нагрузкам. Предел текучести у титана почти в 18 раз выше, чем у алюминия. Удельная прочность сплавов титана может быть повышена в 1,5–2 раза. Его высокие механические свойства хорошо сохраняются при температурах вплоть до нескольких сот градусов. Чистый титан пригоден для любых видов обработки в горячем и холодном состоянии: его можно ковать, как железо, вытягивать и даже делать из него проволоку, прокатывать в листы, ленты, в фольгу толщиной до 0,01 мм.

При высокой температуре химическая активность титана резко возрастает. На воздухе при обычной температуре титан устойчив. При нагревании до температуры 400–600 °С покрывается защитной оксинитридной плёнкой, при более высоких температурах защитные свойства окисной плёнки быстро ухудшаются. Титан стоек в воде, в т.ч. морской, растворах большинства хлоридов, разбавленных растворах щелочей, соляной и серной кислот. С повышением концентрации кислоты и температуры скорость коррозии титана в соляной и серной кислотах увеличивается, особенно при наличии растворимых фторидов или окислителей. В азотной кислоте титан пассивируется. Растворяется в плавиковой кислоте (особенно хорошо в смеси её с азотной кислотой) и в расплавленных щелочах и перекисях, сильно корродирует в расплавленных щелочах металлов при наличии воздуха. Характерным свойством титана является способность активно поглощать газы – водород, азот и кислород. При поглощении водорода образуются твёрдые растворы, а затем гидриды TiH и TiH₂. Нагреванием в вакууме (температура 800–900 °С) поглощённый водород может быть полностью удалён. При нагревании титан, в значительной степени растворяет азот и кислород, образуя с ними твёрдые растворы внедрения. С увеличением содержания азота и кислорода образуются нитриды и окислы титана.

В отличие от большинства металлов титан обладает значительным электрическим сопротивлением: если электропроводность серебра принять за 100, то электропроводность меди равна 94, алюминия 60, железа и платины 15, а титана всего 3,8. Титан – парамагнитный металл, он не намагничивается, как железо, в магнитном поле, но и не выталкивается из него, как медь. Его магнитная восприимчивость очень слаба, это свойство можно использовать при строительстве. Титан обладает сравнительно низкой теплопроводностью, всего 22,07 Вт/(мК), что приблизительно в 3 раза ниже теплопроводности железа, в 7 раз – магния, в 17–20 раз – алюминия и меди. Соответственно и коэффициент линейного термического расширения у титана ниже, чем у других конструктивных материалов: при 20 °С он в 1,5 раза ниже чем у железа, в 2 – у меди и почти в 3 – у алюминия. Таким образом, титан – плохой проводник электричества и тепла.

Оксиды TiO, Ti₂O₃, TiO₂ отвечают степеням окисления металла. Известны промежуточные окислы. В отличие от водорода поглощённые азот и кислород вакуумированием удалить нельзя. При температуре более 1000 °С титан взаимодействует с углеродом и углеродсодержащими газами (СО, СН₄ и др.) с образованием карбида TiC. Нитрид TiN и карбид TiC – твёрдые, тугоплавкие, химически стойкие металлоподобные соединения с кристаллической структурой NaCl, относятся к фазам внедрения. С галогенами титан взаимодействует при сравнительно низких температурах (100–200 °С) с образованием

легколетучих высших галогенидов TiX_4 (известна также галогениды TiX_3 и TiX_2). С халькогенами, фосфором, кремнием, бором и др. неметаллами реагирует при более высоких температурах с образованием многочисленных соединений различной стехиометрии (например, Ti_3Si , Ti_3Si_3 , Ti_3S_4 , $TiSi$, $TiSi_2$) и кристаллической структуры (типов FeB, MnSi₃, NiAs и др.) Практически наиболее важными соединениями титана являются двуокись TiO_2 , четырёххлористый $TiCl_4$ и четырёхйодистый титан TiI_4 , карбид TiC , нитрид TiN , втортитанаты Kd_2TiF_6 и Na_2TiF_6 и др. Исходным продуктом для производства металлического титана служат главным образом не содержащие кислорода вещества, получаемые из титановых руд. Основное вещество – четырёххлористый титан $TiCl_4$. В процессе производства очищенный $TiCl_4$ восстанавливают чистым магнием в среде аргона (магнийтермический метод). Затем образовавшуюся титановую губку подвергают вакуумно-термической обработке, чтобы удалить избыточный магний и $MgCl_2$. Содержание основных примесей в магнийтермическом титане (%): 0,01-0,03 C; 0,05-0,015 O; 0,01-0,05 N; 0,03-0,2 Fe; 0,04-0,12 Mg. По натрийтермическому методу восстановление $TiCl_4$ ведут металлическим натрием. Титан получают также восстановлением двуокиси титана металлическим кальцием или гидридом кальция (кальцийтермический метод и его разновидность – гидридокальциевый). Полученный титан отличается более высокой твёрдостью и меньшей пластичностью, чем металл, восстановленный из $TiCl_4$, что обуславливается повышенным содержанием азота и кислорода – соответственно 0,03-0,15 и 0,2-0,25 %.

Титан высокой чистоты получают йодидным методом, который основан на способности титана образовывать с парами йода при сравнительно низких температурах йодид TiI_4 , диссоциирующий при более высоких температурах на металлический титан и йод. Разложение TiI_4 происходит на раскалённой титановой проволоке, на которой и осаждается титан, образуя компактный металл. Йодидный титан отличается от магнийтермического меньшим содержанием кислорода, азота, железа, магния и др. примесей (0,005-0,01 % O; 0,001-0,004 % N; 0,0035-0,025 % Fe; 0,0015-0,002 % Mg и др.). Более глубокой очистки достигает зонной плавкой йодидного титана, например электронолучевым нагревом, получая металл чистотой 99,9999 %. Электролитический метод применяют главным образом для рафинирования титана (например некачественной губки, отходов плавки металла) и сплавов на его основе. Электролит – расплав хлоридов щелочных металлов ($NaCl$ или смеси $NaCl$ и KCl) в котором растворены низшие хлориды титана $TiCl_2$, $TiCl_3$, анод – загрязнённый примесями титан. Метод перспективен для переработки титанового скрапа, который используют в качестве растворимого анода. Компактные заготовки титан из титановой губки или титанового порошка изготавливают вакуумной дуговой плавкой или методом порошковой металлургии.

Для выплавки титана и его сплавов используют дуговые печи с медным водоохлаждаемым тиглем-кристаллизатором и нерасходуемым вольфрамовым электродом, либо расходуемым электродом, спрессованным из титанового порошка или соответствующей шихты. Созданы вакуумные дуговые печи для гарнисажной плавки титана. Применяют прессование порошка на холоде с последующим спеканием в вакууме, горячую ковку спечённых заготовок в штампах. Компактный металл, полученный любым из этих методов, поддаётся обработке давлением в холодном и горячем состоянии; его можно ковать, прокатывать, штамповать и т.д. Перерабатывают титан и его сплавы в прутки, полосы, профили проката, бесшовные трубы, проволоку, жёсть и фольгу. При обработке титана резанием материалом для инструмента служат быстрорежущие стали и твёрдые сплавы. Высокое сопротивление коррозии в сочетании с большой удельной прочностью, сохраняющейся до температуры 150-430 °C, обусловили применение титана и сплавов на его основе (легированных алюминием, хромом, ванадием, молибденом, оловом) в качестве конструкционного материала в авиа-, ракетном и судостроении, химическом машиностроении. Чистый титан применяют в электровакуумной технике для изготовления анодов, сеток и других деталей, в виде порошка – в качестве геттера. Для защиты от коррозии титаном покрывают поверхности стальных изделий. Ферротитан применяют для раскисления стали и очистки от растворённых в ней кислорода, азота и серы (предотвращает

красноломкость стали). Присадки титана вводят в марганцовистые, хромистые, хромолибденовые и хромникелевые стали, медные и алюминидные сплавы. Карбид титана используют в производстве титанвольфрамовых твёрдых сплавов для режущих инструментов, жаростойких и жаропрочных сплавов, применяемых для изготовления деталей газовых турбин реактивных двигателей. Двоокись титана используют для приготовления титановых белил, в производстве эмалей и глазурей, при изготовлении сегнетодиэлектриков, рутит, или техническую двоокись – при изготовлении сварочных электродов. Гидрид титана служит источником чистого водорода.

Титан обладает несколькими плоскостями скольжения и двойникования, что обеспечивает его высокую пластичность. Высокая пластичность чистого (йодидного) титана по сравнению объясняется большим количеством систем скольжения и двойникования благодаря малому соотношению $c/a = 1,587$. Помимо базисных плоскостей (0001) скольжение в титане происходит по призматическим (1010) и пирамидальным (1011) плоскостям, двойникование – по плоскостям (1012), (1121), (1122) [13].

Титан имеет ряд отличительных признаков по сравнению с железом, алюминием и магнием. Плотность титана значительно ниже, чем у железа, а температура и теплота плавления и кипения - выше. Он обладает и более высокой, чем железо, удельной теплоёмкостью. Отсюда и высокие затраты энергии для расплавления титана, во много раз превосходящие затраты энергии на расплавление железа.

В настоящее время титан становится одним из наиболее распространённых конструктивных металлов.

Основные физические свойства титана приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Физические свойства титана

Атомный номер	22
Атомная масса	47,9
Плотность, кг/м ³ : при 20 °С	4505
при 900 °С	4320
Кристаллическая решётка Ti с α-фазой (T < 882 °С)	ГПУ
Периоды решётки, нм: a	0,29503
c	0,48631
c/a	1,5873
Кристаллическая решётка Ti с β-фазой (T > 882 °С)	ОЦК
Период решётки a, нм:	0,3283
Температура, °С: плавления	1668
кипения	3260
Удельная теплота, кДж/кг: плавления	358
испарения	8970
полиморфного превращения	67800
Удельная теплоёмкость при 20 °С, кДж/(кг·К)	0,54
Коэффициент теплопередачи при 20 °С, Вт/(м·К)	18,85
Электросопротивление при 20 °С, Ом·м·10 ⁸ : йодидного титана	42
магнийтермического	55
КТЛР α·10 ⁶ , К ⁻¹ , при температуре, °С: 20...100	8,2
20...200	8,6
20...300	8,8
20...400	9,1
20...500	9,3
20...600	9,5
Модуль, ГПа: упругости	112
сдвига	39,2
Коэффициент Пуассона	0,35-0,38

Коэффициент теплопроводности титана почти в 4 раза меньше, чем у железа, поэтому в условиях сварки эффективность проплавления титана выше. Важным показателем для ряда технологических процессов, особенно для сварки, является то, что удельное электросопротивление титана превосходит этот показатель для железа в 6 раз, для алюминия

- более чем в 20 раз [5]. Электросопротивление титана зависит от его чистоты и температуры (рис. 1.5). При температуре около 273 К титан становится сверхпроводником. Титан относится к парамагнитным металлам, но его отличительной особенностью является увеличение магнитной восприимчивости с повышением температуры вплоть до 1373 °С [6, 14].

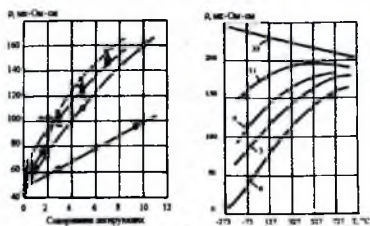


Рис. 1.5. График зависимости электросопротивления (по данным Б.В. Коллинза): а) титана при комнатной температуре от химического состава после закалки в воде при 1000 °С: Δ - Ti-Sn; \bullet - Ti-Ga; \circ - Ti-Al в литом состоянии; \times - Ti-Ge; Λ - Ti-Bi; ∇ - Ti-Si; \circ - Ti-V; б) нелегированного титана и сплавов Ti-Al от температуры (числа у кривых - Al, % ат.)

Титан обладает высоким коэффициентом поверхностного натяжения: при 1600 °С $\sigma_{\text{нат}} = 1,7 \text{ Дж/м}^2$. В области точки плавления $\sigma_{\text{нат}}$ титана в 1,5 раза выше, чем у алюминия. Это свойство обеспечивает благоприятное формирование корня шва при сварке титана и его сплавов на весу.

Титан - химически активный металл, легко вступает в реакции с газами атмосферы - кислородом и азотом. С повышением температуры его реакционная способность повышается. С большинством металлов он образует интерметаллические соединения (титаниды). Будучи переходным металлом с незаполненным 3d электронным слоем, титан проявляет склонность к образованию комплексных соединений, в которых связь между титаном и углеродом осуществляется в основном через атомы кислорода и других элементов.

Титан относится к числу химически активных металлов, однако он обладает высокой коррозионной стойкостью, так как на его поверхности образуется стойкая пассивная плёнка TiO_2 , прочно связанная с основным металлом и исключающая его непосредственный контакт с коррозионной средой. Толщина этой плёнки обычно достигает 5-6 нм. Благодаря оксидной плёнке титан и его сплавы не корродируют в атмосфере, в пресной и морской воде, устойчивы против кавитационной коррозии и коррозии под напряжением, а также в кислотах органического происхождения. В восстановительных средах он довольно быстро корродирует из-за разрушения защитной оксидной плёнки.

Один из недостатков титана - сравнительно низкий модуль упругости (в два раза меньше, чем у железа и никеля), что затрудняет изготовление из него жёстких конструкций. Поэтому в некоторых случаях для получения более жёстких конструкций необходимо увеличение сечения отдельных элементов. С повышением температуры модуль упругости понижается по линейному закону (рис. 1.6) [6], легирование же титана заметно повышает его значение. Коэффициент линейного расширения титана интенсивно возрастает с повышением температуры до 400 °С.

Механические свойства титана в большой степени зависят от содержания примесей водорода, кислорода, азота и углерода (рис. 1.7) [6, 13], которые повышают прочность титана и в разной степени снижают пластичность и вязкость. Примеси ухудшают технологические свойства титана при обработке (главным образом его свариваемость).

Различают примеси внедрения - кислород, азот, углерод, водород и примеси замещения, к которым относятся железо и кремний.

Примеси повышают прочность, но одновременно резко снижают пластичность, причём наиболее сильное отрицательно действие оказывают примеси внедрения, особенно газы

Особенно вреден водород, вызывающий водородную хрупкость титановых сплавов. Водород попадает в металл при плавке и последующей обработке, в частности при травлении полуфабрикатов. Водород малорастворим в α -титане и образует пластинчатые частицы гидроксида, снижающего ударную вязкость, что особенно отрицательно проявляется при испытаниях на замедленное разрушение.

Холодная пластическая деформация технического титана изменяет его механические свойства, полный возврат которых происходит после отжига выше температуры рекристаллизации (600-700 °С) (рис. 1.8) [6].

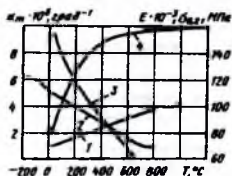


Рис. 1.6. График зависимости физикомеханических свойств чистого титана от температуры: 1 - дилатометрическая кривая; 2 - модуль упругости; 3 - предел текучести; 4 - коэффициент линейного расширения.

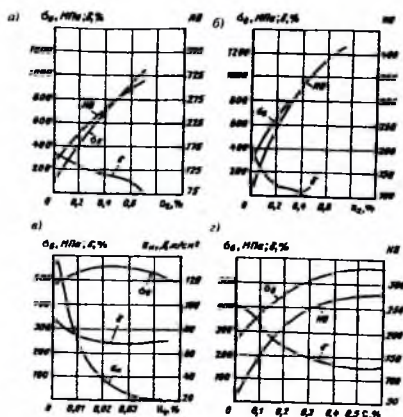


Рис. 1.7. Графики влияния кислорода (а), азота (б), водорода (в) и углерода (г) на механические свойства титана.

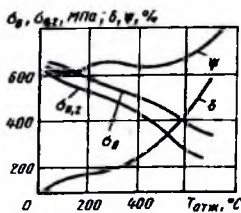


Рис. 1.8. Графики зависимости механических свойств титана, наклепанного на 70 %, от температуры отжига.

1.4. Титанаты

Титанаты – соли титановых кислот. Различают метатитанаты M_2TiO_3 ; $M^{II}TiO_3$ и ортитанаты M_4TiO_4 ; $M^{II}TiO_4$. Известны также полтитанаты, в которых отношение TiO_2/M_2O больше единицы. Щелочные и щелочноземельные металлы, а также бериллий и тяжёлые двухвалентные металлы образуют метатитанаты изоморфных рядов со структурой ильменита (магний, кадмий, двухвалентные кобальт, никель и марганец) и со структурой церовскита (кальций, стронций, барий и свинец). В этих титанах имеет координационное число шесть. В химическом отношении титанаты – весьма стойкие и довольно инертные вещества. За исключением, титанаты щелочных металлов, нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах, однако растворимы в кипящей концентрированной серной кислоте. Отличаются сравнительно высокой температурой плавления, не проводят электрический ток (диэлектрики) и имеют большую диэлектрическую проницаемость.

Титанаты двух- и трёхвалентных металлов представляют собой сегнетоэлектрические материалы. Важнейшие из них, например титанат бария и свинца (особенно в твёрдых растворах с цирконатом свинца $PbZrO_3$), отличаются большой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезомодулем, наличием петли диэлектрического гистерезиса (нелинейной зависимостью поляризации от напряжённости электрического поля) и особыми оптическими свойствами. Сегнетоэлектрическими свойствами обладают также смешанные титан натрия и висмута ($Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$) и калия висмута ($K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$), кристаллизующиеся в структуре типа церовскита (кубическая решётка с периодами $a=3,88 \text{ \AA}$ и $a=3,94 \text{ \AA}$) и имеющие температуру Кюри, соответственно, 320 и 380 °С. Титаниты получают спеканием (или сплавлением) двуокиси с соответствующими окислами, гидроокисями 1100-1900 °С (метод порошковой металлургии), а также нагреванием до температуры 800-1200 °С шихты, полученной совместным осаждением из растворов компонентов в виде гидроокисей, карбонатов или оксалатов. Получившие наибольшее распространение в технике титанит бария и свинца и их твёрдые растворы получают в виде монокристаллов.

Титанит используют в квантовой электронике, лазерной технике, радиотехнике, гидроакустике, ракетной технике, атомной технологии, приборостроении и др. Титаниты – сегнетоэлектрики применяют для изготовления малогабаритных конденсаторов, пьезоэлементов, пирозлектрических приемников лучистой энергии и др.

1.5. Титанирование

Титанирование – нанесение на поверхность металлических и неметаллических изделий покрытий из титана или диффузионное насыщение поверхности титаном, повышает коррозионную стойкость изделий из металлов и сплавов. Пористость титановых покрытий зависит от предварительной обработки поверхности и условий осаждения. При прочих равных условиях она уменьшается с ростом толщины покрытия. Титанирование осуществляют термическим испарением, диффузионным и плазменным напылением, термодиссоционным методом, электрическим осаждением или плакированием. Термическое испарение титана в вакууме – наиболее часто используемый метод. Этим методом титановые покрытия значительной толщины (десятки и сотни микрометров) наносят на полосу сталь и изделия различной конфигурации при сравнительно низкой температуре поверхности (~500 °С). Для получения покрытия титан нагревают в вакууме ($10^{-10} - 10^{-5}$ мм рт. ст.) до температуры, обеспечивающей интенсивное его испарение (~1900 °С), после чего он осаждается на подогретую поверхность в виде однородного кристаллического слоя. На полированной стали такой слой представляет собой зеркальное декоративное покрытие, поверхность которого при небольшой толщине почти полностью повторяет её рельеф. Термическое испарение титана в вакууме позволяет осуществлять непрерывное титанирование полос стали. В агрегатах вакуумной металлургии стальную полосу после предварительной подготовки подают через шлюзовое устройство в вакуумную камеру, где осуществляется электроннолучевое испарение титана. Покрытия малопористы, стойки

против коррозии. На стали с титановым покрытием толщиной 20-30 мкм нет следов коррозионного разрушения после шестимесячного нахождения в 3%-ном растворе поваренной соли. Термическим испарением в вакууме титан наносят и на неметаллические изделия. Насыщение поверхности стали титаном осуществляется диффузией порошка или сублимацией титана в вакууме (10^{-4} - $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст) с последующей диффузией атомов титана в сталь при температуре 900-1000 °С. Скорость создания покрытия 15-50 мкм/ч. Применение скоростного нагрева позволяет интенсифицировать процесс и получать титановые слои толщиной 40-150 мкм за 5-15 мин со значительной (до 80 %) концентрацией титана на поверхности. Полученная таким способом титанированная сталь обладает значительно большей коррозионной стойкостью, чем углеродистые и нержавеющие стали, и в некоторых средах не уступает в этом отношении сплавам титана.

При газопламенном и плазменном напылении используют тепла газового пламени или плазмы: частицы напыляемого материала разогревают до плавления или близкого к этому состояния, после чего струей газа распыляют их на поверхности, получая слой титана или соединений (TiO_2 , TiN , TiC , TiB_2 , $TiSi_2$), обладающие достаточной твердостью, жаростойкостью при высокой температуре. Термодиссоционный метод заключается в термическом разложении галогенидов титана и диффузионном насыщении титаном поверхности изделий при температуре 1100-1500 °С.

Коррозионная стойкость термодиссоционных титановых покрытий выше (в 5-10 раз), чем гальванических никелевых, кадмиевых и цинковых покрытий большей толщины. Метод титанирования электролитическим осаждением из расплавов неорганических солей титана в спиртовых растворах применяют редко, поскольку он малопроизводителен и приводит к образованию хрупких промежуточных слоев. Не получило широкого применения (в основном из-за ухудшения механических свойств и большого расхода титана) и плакирование – совместная прокатка листовой стали и титана при температуре 1000 °С в среде инертного газа, в вакууме с прослойкой из магниевой стружки. Биологическая инертность и высокая коррозионная стойкость титана обуславливают целесообразность титанирования жести для консервной тары. Титаном металлизуют поверхность теплообменных аппаратов, чтобы повысить интенсивность теплоотдачи. Сталь с вакуумным титановым покрытием применяют вместо массивного титана и биметаллического материала сталь – титан, полученного плакированием. Титановые покрытия толщиной 12-38 мкм наносят в узлах конструкций, чтобы устранить контактную коррозию между титановыми и стальными валиками.

1.6. Титановые сплавы

Сплавы на основе титана в промышленных масштабах начали использоваться с 1948 г. Они отличаются высокой механической прочностью, жаропрочностью, значительной коррозионной прочностью во многих агрессивных средах: многие из них отличаются хорошей свариваемостью.

Титан сплавляется со всеми металлами, кроме щёлочноземельных. В тройной системе с медью и серебром наблюдается его частичная несмешиваемость в жидком состоянии.

Со многими металлами (непереходными и VII-VIII групп) титан образует промежуточные фазы с кристаллической структурой типов CsCl, CuAu, Cr_3Si , $MoSi_2$, Ti_2Ni и др. Известны также метастабильные ω , α и α' -фазы, образующиеся в процессе охлаждения сплавов из β -области и существенно влияющие на технологические свойства титановых сплавов.

Титан и титановые сплавы поддаются всем известным методам обработки давлением, но их обработка резанием затруднена, так как они сохраняют высокую прочность даже при 500..600 °С. При 300..350 °С они на порядок прочнее алюминиевых и магниевых сплавов, кроме того, имеют высокую удельную прочность и коррозионную стойкость (рис. 1.9) [6]

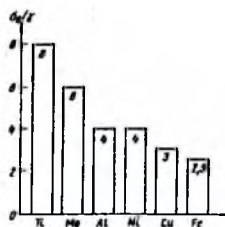


Рис. 1.9. Удельная прочность (B_s / γ) ряда конструкционных металлов.

С целью повышения ряда свойств титановых сплавов, в частности, прочности, жаропрочности и коррозионной стойкости используют легирование. Широкое применение нашли сплавы титана с алюминием, хромом, молибденом, ванадием, марганцем, оловом и некоторыми другими элементами. Как и в сплавах на основе железа, легирующие элементы оказывают большое влияние на полиморфные превращения титана.

Легирование титана различными элементами позволяет получить сплавы более высокой прочности и коррозионной стойкости по сравнению с техническим титаном. Существенно изменяются и другие свойства титана: уменьшаются теплопроводность до $7,0-8,8$ Вт/(м·К) и коэффициент термического линейного расширения до $(7,8-8,5) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; удельная теплоёмкость существенно не меняется, в то время как удельное электросопротивление сплавов титана $(100-165) \cdot 10^{-8}$ Ом·м – в 2,0-2,5 раза повышается [6].

Наиболее распространённые марки титановых сплавов в соответствии с ОСТ 1-90013-81 имеют химический состав (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Легирующие элементы в химическом составе марок титана (остальное Ti; ОСТ 1-90013-81)

Марка	Nb	Al	V	Mo	Sn	Zr	Mn	Cr	Si	Fe	O	H	N	C	Примеси
BT1-00									0,08	0,15	0,10	0,008	0,04	0,05	0,1
BT1-0									0,10	0,25	0,20	0,010	0,04	0,07	0,3
BT3-1		5,5-7,0		2,0-3,0		0,50		0,8-2,0	0,15-0,4	0,2-0,7	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT5-1		4,3-6,0	1,0		2,0-3,0	0,30			0,12	0,30	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT5		4,5-6,2	1,2	0,8		0,30			0,12	0,30	0,20	0,015	0,05	0,1	0,3
BT6		5,3-6,8	3,5-5,3			0,30			0,10	0,60	0,20	0,015	0,05	0,1	0,3
BT9		5,8-7,0		2,8-3,8		1,0-2,0			0,2-0,35	0,25	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT14		3,5-6,3	0,9-1,9	2,5-3,8		0,30			0,15	0,25	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT18	0,5-1,5	7,2-8,2		0,2-1		10-12			0,05-0,18	0,15	0,14	0,015	0,05	0,1	0,3
BT20		5,5-7,0	0,8-2,5	0,5-2,0		1,5-2,5			0,15	0,25	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT22		4,4-5,7	4,0-5,5	4,0-5,5		0,30		0,5-1,5	0,15	0,5-1,5	0,18	0,015	0,05	0,1	0,3
OT4-0		0,4-1,4				0,30	0,5-1,3		0,12	0,30	0,15	0,012	0,05	0,1	0,3
OT4-1		1,5-2,5				0,30	0,7-2,0		0,12	0,30	0,15	0,012	0,05	0,1	0,3
OT4		3,5-5,0				0,30	0,8-2,0		0,12	0,30	0,15	0,012	0,05	0,1	0,3

Титановые сплавы подразделяются по способу изготовления на деформируемые и литейные; по механическим свойствам - на сплавы низкой прочности и повышенной пластичности, средней прочности и высокопрочные; по назначению - на конструкционные и жаропрочные. По структуре титановые сплавы классифицируют на однофазные α - и β -сплавы, псевдофазные и двухфазные ($\alpha + \beta$)-сплавы.

Фазовый состав титановых сплавов зависит от легирующих элементов и их количества [1, 6, 14]. Действие легирующих элементов характеризуют по их влиянию на температуру полиморфного превращения титана. По этому признаку легирующие элементы делятся на

группы (табл. 1.4).

Таблица 1.4. Химический состав, механические свойства промышленных титановых сплавов

Марка	Содержание легирующих элементов	б, МПа	δ, %	Термообработка
<i>α-сплавы</i>				
BT1-00	Технический титан	300...450	30	Отжиг
BT1-0		400...450	30	
ПТ-7М	2,25 Al; 2,5 Zr	600...700	18	
BT5	5 Al	750...900	10	
BT5-1	5 Al; 2,5 Zr	750...900	12	
4200	0,2 Pd	400...450	35	
OT4-0	0,8 Al; 0,8 Mn	500...650	20	
BT18	6 Al; 11 Zr; 1 Mo; 1 Nb; 0,2 Si	950...1200	10	
BT3-1	6 Al; 2,5 Mo; 0,3 Si; 0,5 Fe	920...1150	14	
BT6с	0,5 Al; 4 V	850...1000	12	
BT6	6 Al; 4,5 V	950...1150	8	
BT14	4,5 Al; 3 Mo; 1 V	930...1250	6	
<i>(α + β)-сплавы-сплавы</i>				
BT8	6,5 Al; 3,3 Mo; 0,35 Si	1050...1250	11	Закалка и старение
BT9	6,6 Al; 3,3 Mo; 1 Zr; 0,35 Si	1050...1250	11	
<i>Псевдо α-сплавы</i>				
OT4-1	1,5 Al; 1 Mn	600...700	15	Отжиг
OT4	3,5 Al; 1,5 Mn	700...900	11	
OT4-2	6 Al; 1,5 Mn	700...1050	8	
BT4	5 Al; 1,5 Mn	1000...1200	10	
AT2	2 Zr; 1 Mo	850...1000	12	
AT3	3 Al; 1,5 (Fe, Cr, Si)	600...750	20	
ПТЗВ	4 Al; 2 V	630...880	10	
AT6	6 Al; 1,5 (Fe, Cr, Si)	850...1050	10	
BT20	6 Al; 2 Zr; 1 V; 1 Mo	950...1150	8	
BT16	2,5 Al; 5 Mo; 5 V	950...1250	9	
BT22	5 Al; 5 Mo; 5 V; 1 Fe; 1 Cr	1000...1250	9	
BT23	4,5 Al; 2 Mo; 4,5 V; 0,6 Fe; 1 Cr	980...1350		
BT30	11 Mo; 6 Sn; 4 Zn	900...1200		
<i>Псевдо β-сплавы</i>				
BT15	3 Al; 7 Mo; 11 Cr;	850...1300	5	Отжиг
ТС6	3 Al; 5 Mo; 11 Cr; 6 V	850...1300	6	
BT32	2,5 Al; 8,5 Mo; 8,5 V; 1,1 Cr; 1,2 Fe	900...1200	6	
<i>Литейные титановые β-сплавы</i>				
4201	33 Mo; 0,5 Zr			Отжиг
BT5Л	(4,1-6,2) Al			Отжиг; VT обработка
BT6Л	(5,4-6,8) Al; (3,5-5,3) V			
BT9Л	(5,6-7) Al; (2,8-3,8) Mo; (0,8-2) Zr; (0,2-0,35) Si			Литьё, отжиг
BT14Л	(4,3-6,3) Al; (2,5-3,8) Mo; (0,9-1,9) V			
BT20Л	(5,5-6,8) Al; (0,5-2) Mo; (1,5-2,5) Zr; (0,8-1,8) V			

1) группа - элементы, повышающие температуру полиморфного превращения титана, называемые α-стабилизаторами: алюминий (основной легирующий элемент), кислород, азот, углерод (примеси). В сплавах, содержащих только α-стабилизаторы (в определённых концентрационных пределах), при нормальной температуре существует одна α-фаза.

2) группа - более обширная группа легирующих элементов. К ней относятся β-стабилизаторы: молибден, ванадий, ниобий, тантал, железо, хром, марганец, медь, никель,

кремний, кобальт, водород (примесь). Они понижают температуру $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения в титане. Первые четыре из них образуют с Ti непрерывный ряд твердых растворов (изоморфные β -стабилизаторы). Остальные способствуют эвтектоидному распаду β -фазы. Все β -стабилизаторы ограниченно растворимы в α -фазе.

3) группа легирующих элементов (олово, цирконий, гафний) - это нейтральные упрочнители. Они практически не влияют на температуру полиморфного превращения. Олово вызывает эвтектоидный распад α -фазы титана, а цирконий и гафний неограниченно растворимы как в α -, так и в β -модификациях титана.

Различные группы титановых сплавов находят довольно широкое применение (табл. 1.5).

Таблица 1.5. Примеры применения промышленных титановых сплавов

Марка	Область применения
<i>а-сплавы</i>	
BT1-00 BT1-0	Малонагруженные детали, трубопроводы. Высокая коррозионная стойкость, 250...300 °С
ПТ-7М	Трубопроводы в агрессивных средах при нормальной и повышенной температурах
BT5	Сварные силовые узлы, при 450 °С
BT5-1	Сварные силовые узлы, от -253 °С до +450 °С;
4200	Химическое машиностроение
OT4-0	Малонагруженные детали, отсутствии агрессивной среды
BT18	Детали компрессоров, другие до 600 °С
BT3-1	Тяжелонагруженные детали и конструкции
BT6с	Штамповарные конструкции, работающие при 350...400 °С и кратковременно - до 700 °С
BT6	
BT14	
<i>($\alpha + \beta$)-сплавы</i>	
BT8	Детали, работающие при температуре до 400 °С
BT9	Детали, работающие при 500 °С
<i>Псевдо а-сплавы</i>	
OT4-1 OT4	Конструкционный и обшивочный материал, тонкостенные детали сложной формы при 350...400 °С
OT4-2 BT4	Штамповарные конструкции, работающие длительно при 400...450 °С и кратковременно до 750 °С
AT2	Конструкции, работающие при криогенных температурах
AT3	Химическое машиностроение
ПТЗВ	Валы, лопатки турбин, корпуса, сварные конструкции
AT6	Детали компрессоров холодильных установок
BT20	Штамповарные конструкции, до 500 °С и кратковременно - до 800 °С
BT16	Детали крепления и других конструкций для длительной работы при температуре до 350 °С
BT22	Тяжелонагруженные конструкции, работающие при температуре до 500 °С
BT23	Тяжелонагруженные конструкции, работающие длительно при 350...400 °С и кратковременно до 750 °С
BT30	
<i>Псевдо β-сплавы</i>	
BT15 ТС6 BT32	Штамповарные конструкции, при температуре до 150...250 °С и кратковременно - до 750 °С
<i>Литейные титановые β-сплавы</i>	
4201	Химическое машиностроение
BT5Л	Детали, работающих в условиях высоких статических нагрузок при температурах до 400 °С
BT6Л	Конструкции силового набора при высоких нагрузках, до 500 °С и в условиях низких температур
BT9Л	Конструкции типа балок, шпангоутов, фитингов, кронштейнов при среднем уровне статических и усталостных нагрузок, до 400 °С и в условиях низких температур
BT14Л	
BT20Л	

К α -сплавам относятся сплавы, легированные α -стабилизаторами и нейтральными упрочнителями. Упрочнение вызвано легированием α -твёрдого раствора. Термическая обработка не упрочняет α -сплавы и применяется лишь для снятия нагартовки (отжиг при 600-700 °С) или устранения остаточных напряжений, вызванных, например, сваркой (неполный отжиг при 550..650 °С). Сплавы этого типа имеют высокую термическую стабильность, хорошую свариваемость и коррозионную стойкость.

Псевдо α -сплавы имеют в основе α -структуру и небольшое количество β -фазы (до 5 %) из-за дополнительного легирования β -стабилизаторами (табл. 4). Они хорошо свариваются и отличаются высокой технологичностью.

По структуре, получаемой в ($\alpha + \beta$)-сплавах после закалки, их подразделяют на два класса: мартенситный и переходный (рис. 1.10).

Сплавы мартенситного класса менее легированы и в равновесном состоянии содержат сравнительно немного β -фазы (5-25%). Увеличение количества β -фазы в сплавах переходного класса до 50 % обеспечивает им самую высокую прочность этой группы сплавов как в отожжённом, так и в закалённом состояниях. После закалки они имеют структуру мартенсита α' (или α''). К этому классу относятся сплавы титана с алюминием и ванадием (BT6), высокопрочные сплавы, дополнительно легированные молибденом (BT14, BT16), и сплавы для работы при повышенных температурах (BT25, BT3-1).

Сплавы переходного класса более легированы и соответственно имеют больше β -фазы в равновесной структуре и после отжига (25-50 %). Структура и свойства этих сплавов очень чувствительны к колебаниям химического состава. Так, после закалки из β -состояния можно получить однофазную β' или двухфазную (α'' - и β') структуру. Наличие большого количества β -фазы (например, структура сплава BT22 состоит на 50% из β -фазы) обеспечивает сплавам переходного класса самую высокую прочность среди ($\alpha + \beta$)-сплавов как в отожжённом, так и в закалённом состояниях. Так, временное сопротивление сплава BT22 после отжига имеет те же значения, что у сплава BT6 после закалки и старения.

Коэффициент $K1с$ сплава BT22 равен 69,5-82,2 МПа·м^{1/2}, сплава BT6 - 82,2 - 94,8 МПа·м^{1/2}. Это позволяет применять сплавы переходного класса как в закалённом и состаренном, так и в отожжённом состояниях, что очень важно при изготовлении крупногабаритных деталей.

Сплавы Ti-($\alpha + \beta$) имеют смешанную двухфазную структуру - это твёрдые растворы на основе α - и β -модификаций титана. Двухфазные ($\alpha + \beta$)-сплавы характеризуются наилучшим сочетанием механических и технологических свойств. Они упрочняются термической обработкой (закалкой с последующим старением). Эта группа включает сплавы как средней прочности, имеющие предел прочности 750..1000 МПа (например, BT6с), так и высокопрочные (BT6, BT14, BT3-1, BT22 и др.) [3, 4, 6].

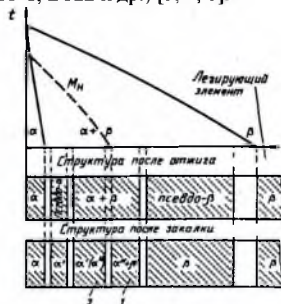


Рис. 1.10. Структура титановых сплавов в отожжённом и закалённом состояниях: 1) переходный класс; 2) мартенситный класс.

Первые используются главным образом в отожжённом состоянии ($T_{отж} = 700-800$ °С),

хорошо деформируются с подогревом, удовлетворительно свариваются. Широко применяется сплав ВТ6с, из которого изготавливают листы, поковки, штамповки, прутки, профили и другие полуфабрикаты. Сплав такого типа рекомендуется для изготовления штамповарных конструкций, например ёмкостью высокого давления.

На рис. 1.11 представлены схемы диаграмм состояния титан – легирующий элемент. Такие элементы, как Al, N, O, повышают температуру полиморфного превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$ расширяя область твёрдых растворов на основе α -титана и таким образом являются α -стабилизаторами (рис. 1.11, а). Учитывая охрупчивающее действие азота и кислорода, практическое значение для легирования титана имеет только алюминий. Алюминий является основным упрочняющим легирующим элементом, к тому же имеющим малую плотность. Поэтому он обычно присутствует в большинстве титановых сплавов.

Большинство легирующих элементов (Mo, V, Mn, Fe, Cr и др.), наоборот, понижают температуру полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения и расширяют область существования твёрдых растворов на основе β -Ti, являясь β -стабилизаторами (рис. 1.11, б).

Некоторые β -стабилизаторы (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu и др.) могут образовывать с титаном интерметаллидные соединения типа TiX. В этом случае при охлаждении β -фаза претерпевает эвтектидное превращение $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiX}$ (рис. 1.11, в). Такие β -стабилизаторы являются эвтектидообразующими. Упрочняющая термическая обработка, состоящая из закалки и старения, применима только для сплавов с $(\alpha + \beta)$ -структурой (рис. 1.11, б, в). Сплавы с устойчивой α -структурой (рис. 1.11, а) нельзя упрочнить термической обработкой.

Нейтральные элементы Sn, Zr, Hf, Th не оказывают существенного влияния на температуру полиморфного превращения и не меняют фазового состава титановых сплавов (рис. 1.11, г). Полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение может происходить двумя путями. При медленном охлаждении и высокой подвижности атомов оно происходит по обычному диффузионному механизму, а при большом переохлаждении и быстром охлаждении - по бездиффузионному мартенситному механизму. При медленном охлаждении образуется полизрическая структура α -твёрдого раствора, а при быстром - игольчатая мартенситная структура, обозначаемая α' или при большей степени легированности - α'' . Кристаллическая структура α , α' и α'' практически одинакова (гексагональная плотноупакованная решётка), однако решётка пересыщенных твёрдых растворов α' и α'' более искажена при высокой скорости охлаждения. При старении из α' и α'' -фаз выделяется β -фаза или интерметаллидная фаза (TiCr₂).

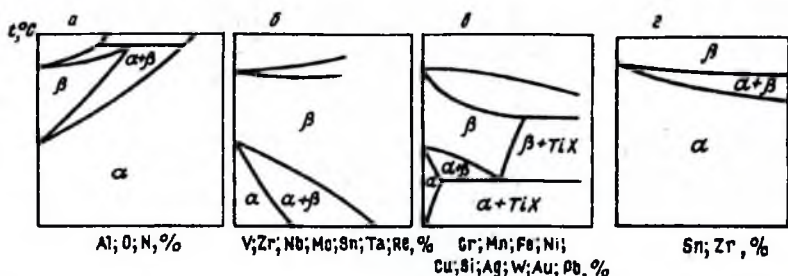


Рис. 1.11. Диаграммы состояния систем титан легирующий элемент (схемы): а) α -стабилизаторы; б) изоморфные β -стабилизаторы; в) эвтектидообразующие β -стабилизаторы; г) нейтральные элементы.

При старении из α' -фазы выделяется β -фаза различной дисперсности, вызывающая уменьшение твёрдости, или интерметаллидная фаза (например, TiCr₂), способствующая охрупчиванию сплава. С увеличением концентрации легирующих элементов, особенно Fe, Mn, Cr, Mo и V, выше критической, температуры начала (рис. 1.12) и конца мартенситного превращения резко снижаются [3, 4].

Когда температура мартенситного превращения становится ниже комнатной, а содержание легирующего элемента превышает критическую, соответствующую концентрации в точке а (рис. 1.11), закалка фиксирует переохлажденную неустойчивую β' -фазу, обычно обозначаемую β' .

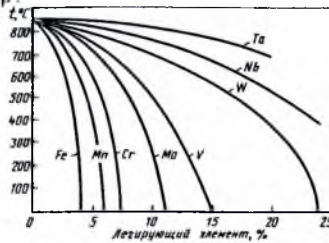


Рис. 1.12. Влияние легирующих элементов на температуру начала мартенситного превращения титана

Диаграмма фазового равновесия с наложенной на неё линией начала мартенситного превращения показывает, какие структуры образуются из β -фазы при медленном и быстром охлаждении (рис. 1.13).

Старение сплавов с β' -структурой, во избежание сильного охрупчивания, связанного с образованием метастабильной промежуточной ω -фазы (когерентной решётке β -твёрдого раствора), производится при более высокой температуре 500-550 °С. В результате высокотемпературного старения из β' -твёрдого раствора выделяется дисперсная α -фаза, повышающая прочность при сохранении достаточной пластичности.

Титановые сплавы подвергают термической обработке - рекристаллизационному отжигу, закалке и старению, а также химико-термической обработке.

Отжиг титановых сплавов проводят после холодной деформации. Температура их рекристаллизации составляет в среднем 500 °С, и отжиг при температуре 700-800 °С вполне достаточен для устранения наклёпа.

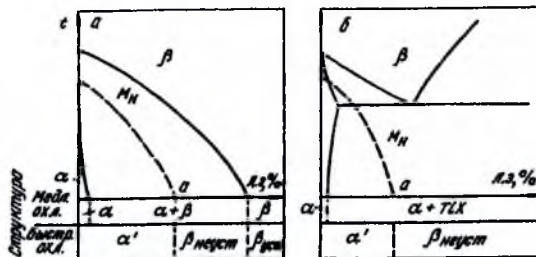


Рис. 1.13. Образование структур в титановых сплавах в зависимости от скорости охлаждения и содержания легирующего элемента (л.э.) [2].

Превращения при закалке и старении в титановых сплавах в принципе похожи на соответствующие превращения в стали. Однако из-за того, что α' -мартенсит в титановых сплавах мало отличается по прочности от равновесной α -фазы, столь существенного упрочнения, как в сталях, в титановых сплавах не происходит. В результате фазовой перекристаллизации происходит измельчение зерна, что положительно сказывается на их пластических свойствах. Когда температура начала мартенситного превращения становится ниже 20 °С, закалка фиксирует переохлажденную β -фазу, обозначаемую β' . При недостаточной скорости охлаждения и определённой концентрации легирующих элементов, близкой к критической, в структуре закалённого сплава может появиться метастабильная промежуточная фаза ω . Она трудно обнаруживается металлографически, так как когерентна

решётке β -твёрдого раствора. Кристаллическая решётка ω -фазы гексагональная, с периодами $a = 0,46$ нм, $c = 0,282$ нм. Процесс образования этой фазы состоит в одновременном закономерном смещении атомов плоскостей (111) на расстояния, меньшие межатомных. При этом две соседние плоскости, перемещаясь в противоположные стороны, сближаются; третья плоскость не меняет своего положения. Появление этой фазы вызывает повышение твёрдости и хрупкости титановых сплавов.

Во время старения сплавов с β' -структурой при низких температурах (300-350 °С) также образуется ω -фаза, охрупчивающая сплавы. Поэтому старение ведут при более высокой температуре (480-550 °С), когда из β -твёрдого раствора выделяется тонкодисперсная α -фаза, повышающая прочность и твёрдость (рис. 1.14) [4].

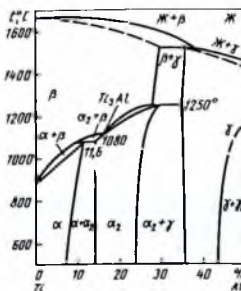


Рис. 1.14. Диаграмма состояния Ti-Al

Двухфазные сплавы удовлетворительно обрабатываются резанием и свариваются.

После сварки требуется отжиг для повышения пластичности сварного шва. Они меньше склонны к водородной хрупкости, чем α - и псевдо- α -сплавы, поскольку водород обладает большей растворимостью в β -фазе; ($\alpha + \beta$)-сплавы куются, штампуются и прокатываются легче, чем сплавы с α -структурой. Они поставляются в виде поковок, штамповых заготовок, прутков, листов, ленты.

Однофазные β -сплавы не имеют промышленного применения, так как для получения устойчивой β -структуры сплавы должны быть легированы большим количеством изоморфных β -стабилизаторов (V, Mo, Nb, Ta) – дорогих, дефицитных, обладающих высокой плотностью. Такие сплавы дорого стоят, имеют пониженную удельную прочность.

Псевдо- β -сплавы (BT15) – сплавы высоколегированные, в основном, β -стабилизаторами. Суммарное количество легирующих элементов, как правило, превышает 20%. Наиболее часто для легирования используют Mo, V, Cr, реже – Fe, Zr, Sn. Алюминий присутствует почти во всех сплавах, но в небольших количествах (~3 %). В равновесном состоянии сплавы имеют преимущественно β -структуру с небольшим количеством α -фазы.

После закалки они имеют структуру метастабильной β' -фазы. В этом состоянии сплавы обладают хорошей пластичностью ($\delta = 12-40$ %; $\psi = 30-60$ %), легко обрабатываются давлением, имеют сравнительно невысокую прочность ($\sigma_s = 650-1000$ МПа). В зависимости от химического состава временное сопротивление после старения составляет 1300-1800 МПа. У некоторых сплавов временное сопротивление при старении увеличивается более чем в 1,5 раза. Плотность этих сплавов находится в интервале (4,9-5,1) т/м³. Сплавы отличаются высокой удельной прочностью, обладают низкой склонностью к водородной хрупкости, удовлетворительно обрабатываются резанием. Недостатки сплавов: чувствительность к примесям кислорода и углерода, которые вызывают снижение пластичности и вязкости, пониженная пластичность сварных швов и низкая термическая стабильность.

Наибольшее распространение в промышленности получил сплав BT15. Сплав выпускается в виде листов, полос, прутков, поковок и рекомендуется для длительной работы при температуре до 350 °С.

Для повышения износостойкости титановые сплавы подвергают азотированию. Лучшие результаты дает азотирование в среде сухого, очищенного от кислорода, азота. Оно повышает поверхностную твердость, износостойкость, жаропрочность и жаростойкость, тогда как азотирование в аммиаке способствует охрупчиванию титановых сплавов вследствие насыщения водородом. Азотируют при температуре 850-950 °С в течение 10-50 ч. При этом на поверхности образуются тонкий нитридный слой и обогащенный азотом α -твердый раствор. Толщина нитридного слоя равна 0,06-0,2 мм, HV 12 000. Глубина слоя, обогащенного азотом α -твердого раствора, равна 0,1-0,15 мм, HV 5000-8000. Для устранения хрупкого нитридного слоя и уменьшения хрупкости азотированного слоя рекомендуется проводить вакуумный отжиг (при температуре 800-900 °С).

Благодаря оксидной плёнке титан и его сплавы не корродируют в атмосфере, пресной и морской воде, устойчивы против кавитационной коррозии и коррозии под напряжением, а также в кислотах органического происхождения.

Производство изделий из титана и его сплавов имеет ряд технологических особенностей. Из-за высокой химической активности расплавленного титана его выплавку, разливку и дуговую сварку производят в вакууме или в атмосфере инертных газов.

Сплавы титана имеют несколько меньшую жаропрочность, чем специальные стали. Рабочая температура их использования не более 500-550 °С. При превышении этой температуры титан и его сплавы легко окисляются и интенсивно поглощают газы (рис. 1.15).

При технологических и эксплуатационных нагревах необходимо принимать меры для защиты титана от газонасыщения. Кроме газов, вредной примесью для титана является углерод, образующий карбиды.

Высокая способность к газопоглощению обусловила применение титана в качестве геттерного материала для повышения вакуума, в электронных лампах.

Для повышения жаростойкости титановые сплавы подвергают силицированию и другим видам диффузионной металлизации [3].

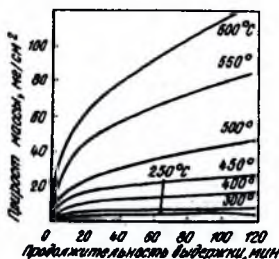


Рис. 1.15. Окисление титана при различных температурах

Высокопрочные сплавы (BT6, BT14, BT3-1, BT22 и др.) применяются после отжига, а в ряде случаев - после термического упрочнения (закалка от 800-900 °С, старение при 450-600 °С). Эти сплавы деформируются только в горячем состоянии. После их сварки обязательна термическая обработка. Удовлетворительно сваривается сплав BT6, отличающийся хорошей обрабатываемостью. Сплав BT3-1 относится к жаропрочным сплавам, предназначенным для изготовления деталей турбин [6]. При его сварке резко понижается пластичность сварного соединения. В качестве конструкционного материала для изготовления тяжело нагруженных деталей конструкций ответственного назначения применяют сплав BT22 критического состава, для которого требуется восстановление пластических свойств после сварки термической обработкой [4].

β -сплав марки 4201 является коррозионно-стойким, не упрочняется в результате термической обработки. Он применяется для изготовления сварной арматуры, подвергающейся воздействию агрессивной среды при повышенной температуре.

Псевдо β -сплавы имеют в основе β -модификацию титана, поэтому основными

легирующими элементами таких сплавов являются β-стабилизаторы (табл. 4). Они эффективно упрочняются термической обработкой, которая состоит из закалки (фиксация β-твёрдого раствора) и последующего старения при 400...500 °С (распад метастабильного твёрдого раствора с выделением продуктов распада α-фазы и интерметаллидов). Такая обработка приводит к значительному повышению прочности при определённом снижении пластичности. Псевдо β-сплавы удовлетворительно свариваются, после сварки соединения обладают высокими пластическими характеристиками. Сложной задачей является получение достаточно прочных и пластичных соединений после их термического упрочнения. Эта задача до настоящего времени полностью не решена.

В табл. 1.6, 1.7 [6] приведены сравнительные характеристики наиболее применяемых в самолётостроении сплавов Ti, Al, Fe, определённые при комнатной температуре.

Таблица 1.6. Сравнительная характеристика наиболее применяемых сплавов Ti, Al, Fe

Марка сплава		Плотность γ, г/см ³	б _р разрыву, МПа	Удельная статическая прочность, МПа·см ³ /г	Выносливость n=2·10 ⁷ циклов б ₁ , МПа	Выносливость гладких образцов, МПа·см ³ /г
Al- сплавы	AK4-1	2,8	420	15	135	48
	Д16Т	2,87	450	16,2	150	54
	В95	2,85	520	18,2	165	58
Ti- сплавы	OT4	4,55	800	17,5	420	92
	BT6ч	4,45	900	20	550	448
	BT22	4,55	1100	24,2	550	120
Стали	30ХГСА	7,85	1100	14	600	77
	ЭИ643	7,81	1800	23	750	96
	ВНС-2	7,76	1250	16	620	80
	ВНС-5	7,82	1450	18,5	720	92

Таблица 1.7. Сравнительные характеристики отдельных конструкций летательных аппаратов при замене материала титановыми сплавами.

Параметры свойств	Трубопровод		Обшивки		Шпангоуты		Лонжероны		Панели	
	Материал									
	Старый	Новый	Старый	Новый	Старый	Новый	Старый	Новый	Старый	Новый
	12Х18Н10Т	OT4-1	OT4-1	BT20	30ХГСА	BT20	30ХГСНМ А	BT22	В95	BT20
б _р , МПа	550..600	600..750	600..750	950..1100	1100..1200	950..1100	1600..1700	1100..1150	540..580	950..1100
δ, %	40..60	25..30	25..30	12..15	10..12	12..15	8..9	8..12	11..12	12..15
ψ, %	50..60	35..40	35..40	40..50	45..55	40..50	35..45	30..50	18..20	40..50
а _н , Дж/см ²	150..200	45..50	45..50	45..55	50..60	45..55	40..60	40..70		45..55
ρ, кг/см ³	7,9·10 ⁻³	4,55·10 ⁻³	4,55·10 ⁻³	4,45·10 ⁻³	7,85·10 ⁻³	4,45·10 ⁻³	7,77·10 ⁻³	4,68·10 ⁻³	2,85·10 ⁻³	4,45·10 ⁻³
Е, МПа	188000	110000	110000	120000	200000	120000	195000	110000	74000	120000

По удельной усталостной прочности, титановые сплавы превосходят другие материалы, поэтому замена алюминиевых сплавов и сталей титановыми сплавами позволяет значительно повысить удельную усталостную прочность. Из приведённых данных видно, что использование титановых сплавов в силовых конструкциях, работающих на изгиб и продольный изгиб, а также на растяжение даёт экономию массы от 6 до 50 %.

Использование титановых сплавов вместо алюминиевых в конструкциях, работающих на растяжение, даёт экономию массы, равную 14 %.

Как видно из данных табл. 1.6, 1.7, титановые сплавы имеют важные преимущества по сравнению с другими конструкционными материалами: высокую удельную усталостную прочность, значительную массовую эффективность конструкции (снижение массы силовых конструкций может достигать от 6 до 50 %), высокую коррозионную стойкость, однако

обладают целым рядом специфических технологических свойств, существенно отличающихся от технологических свойств сталей и алюминиевых сплавов.

Существует мнение, что основным препятствием, сдерживающим более широкое применение титановых сплавов в самолетостроении, является высокая стоимость исходного титана. В действительности этот фактор имеет второстепенное значение.

Стоимость основных материалов в истребителе, планер которого изготовлен из алюминиевых сплавов, составляет всего 1 % от стоимости машины. Если планер истребителя полностью изготовить из титановых сплавов, то стоимость сырьевых материалов составит 3,5 %. Если бы стоимость титана понизилась наполовину, то стоимость истребителя уменьшилась бы всего на 1 %. Таким образом, стоимость машины определяется в основном не стоимостью сырьевых материалов, а затратами на производство [16].

Увеличение скоростей полёта летательных аппаратов привело к повышению температуры обшивки, при этом алюминиевые сплавы перестали удовлетворять требованиям, предъявляемым к сверхзвуковой авиационной технике [6]. Материалы должны обладать высокими жаропрочностью, жаростойкостью и жёсткостью при минимальной массе. Выбор материалов, оптимальных для каждого температурного интервала эксплуатации, целесообразно производить по удельным (отнесённым к плотности) механическим характеристикам и коррозионной стойкости. Для силовых конструкций основными критериями являются удельные пределы прочности σ_b / ρ и текучести $\sigma_{0,2} / \rho$, а для малонагруженных протяжённых элементов - удельный модуль жесткости E / ρ . Длительная эксплуатация аппаратов не только при постоянных, но и при циклических повышенных температурах требует учёта пластических свойств материала и ползучести (табл. 1.8).

Таблица 1.8. Пределы длительной прочности, выносливости и ползучести (в МПа) титановых сплавов [11]

Сплав	300 °С			350 °С			400 °С			
	σ_{100}	$\sigma_{0,2/100}$	σ_{-1}^*	σ_{100}	$\sigma_{0,2/100}$	σ_{-1}^*	σ_{100}	$\sigma_{0,2/100}$	σ_{-1}^*	
05 09 14	470	-	-	440	260	-	260	120	-	
BT5-1	560	-	-	540	180	350	460	180	-	
OT4	-	440	-	490	330	340	470	200	260	
OT4-1	440	230	300	340	260	260	290	190	200	
BT20	-	-	-	750	550	380	-	-	-	
ПТ7М	-	-	-	290	240	-	230	180	-	
BT6	620	490	-	610	540	430	590	360	420	
BT3-1	800	635	-	-	-	-	600	500	-	
BT3-1**	1020	785	-	-	-	-	930	588	390	
BT16	1000	490	330	600	-	460	470	-	-	
BT14**	-	-	-	630	480	370	680	350	-	
BT9	-	-	-	790-820	590-620	-	780-800	-	-	
BT22	820	780	500	800	410	-	710	320	-	
При повышенных температурах:										
Сплав	450 °С			500 °С			550 °С		600 °С	
	σ_{100}	$\sigma_{0,2/100}$	σ_{-1}^*	σ_{100}	$\sigma_{0,2/100}$	σ_{-1}^*	σ_{100}	$\sigma_{0,2/100}$	σ_{100}	$\sigma_{0,2/100}$
BT5	370	-	-	255	118	-	-	-	-	-
BT5-1	-	196	-	200	78	-	-	-	-	-
OT4	325	50	-	245	-	-	-	-	-	-
OT4-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BT20	630	200	-	490	150	300	200	-	-	-
ПТ7М	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BT6	420	140	390	250	53	-	-	-	-	-
BT3-1	550	-	-	360	75	-	-	-	-	-
BT3-1**	600	250	-	-	-	-	-	-	-	-
BT16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

BT14**	540	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BT9	740-800	50	-	600-680	350-400	440	400	16	230	5,5
BT22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
* На базе 10 ⁷ циклов.										
** Закалка + старение										

Процесс изготовления деталей и элементов конструкций из титановых сплавов более трудоёмкий, чем из алюминиевых, в силу присущих титану технологических свойств. Высокая стоимость титановых деталей и конструкций обусловлена следующими факторами:

- активным взаимодействием титана с газами при повышенных и высоких температурах, что приводит к необходимости защиты титана от этого взаимодействия при технологических процессах и применения в ряде случаев вакуумного отжига;

- недостаточной технологичностью при обработке давлением, приводящей к повышению трудоёмкости производства деформированных полуфабрикатов и снижению коэффициента использования металла (для титановых сплавов 0,1-0,2); малой производительностью механической обработки (примерно 15 % от производительности механической обработки алюминиевых сплавов);

- высокой чувствительностью механических свойств титановых сплавов к типу и параметрам микроструктуры, обуславливающей строго регламентированные требования к технологическим параметрам для получения благоприятной структуры.

Таким образом, снижение стоимости титановых самолетных конструкций должно быть основано не только на уменьшении стоимости исходного титана, но и на совершенствовании технологии изготовления. При повышении рабочей температуры начинается снижение механических характеристик материалов. На рис. 1.16 приведены зависимости удельной прочности различных материалов от температуры [6]. Характер кривых говорит о том, что, начиная с некоторой температуры, возникает интенсивное снижение удельной прочности, требующее для компенсации либо увеличения массы, либо перехода на более термостойкие материалы, либо применения жаростойких защитных покрытий.

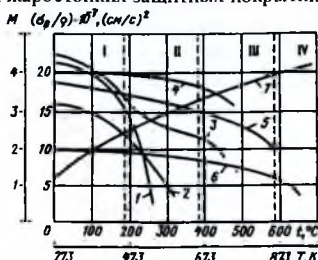


Рис. 1.16. Зависимости удельной прочности различных материалов от температуры (кривые 1..6), а также температуры от условного числа M (кривая 7): 1, 2 - алюминиевых сплавов В95 и Д 16; 3 - титанового сплава BT6; 4, 5, 6 - сталей: легированной 30ХГСА, коррозионно-стойкой ВНС-2 и жаропрочной с элементами никеля и кобальта.

Из сравнения сплавов на основе алюминия, титана, никеля, ниобия следует, что алюминиевые сплавы целесообразно применять при температурах до 150 °С, титановые - до 480 °С, различные никельхромовые - до 870 °С, ниобиевые сплавы с соответствующим защитным покрытием пригодны для работы при высоких температурах до 1300 °С.

Как отмечается в [4-6], особая роль титану принадлежит в космической технике. Уже сейчас многие силовые конструкции космических аппаратов изготавливаются из титана и его сплавов. Основные его преимущества - низкая плотность, коррозионная стойкость. Интерметаллические соединения - TiAl, TiAl₃, TiAl₃ - характеризуются малой плотностью (около 3,8 г/см³, что в два раза ниже, чем у сплава на основе железа и никеля), большим

модулем упругости (17·104 МПа) и высокой стойкостью к окислению. Рабочая температура для титан-алюминиевых интерметаллидов около 800 °С, что на 250 °С выше, чем для серийных титановых сплавов.

Специалисты надеются, что при использовании новых технологий путём армирования (использование в металлургии гранул и скоростной термообработки) удастся увеличить прочность конструкционных титановых сплавов до 1500 МПа, а это уже сопоставимо со свойствами высоколегированной стали [6]. В аэрокосмической технике находят все более широкое применение жаропрочные композиционные материалы, которые могут работать в условиях высоких температур и знакопеременных нагрузок. В этом случае малая плотность конструкционного материала не имеет такого большого значения, как его способность работать при более высоких температурах (табл. 1 9).

Таблица 1.9. Пределы длительной и удельной длительной прочности композиционных материалов и суперсплавов за 100 ч при 649 °С [16]

Композиционный материал или суперсплав			ρ , т/м ³	σ_{100} , ГПа	$\sigma_{100}/(\rho g)$, МПа·см ³ /г
Тип волокна	Доля волокна, %	Матрица или сплав			
Mo	30	Ti + 6Al + 4V	6,28	0,08	1,35
Mo	16,5	Ti + 6Al + 4V	5,45	0,13	2,44
Mo	16,5	Ti + 6Al + 4V	5,45	0,17	3,30
		«Хастеллой-Х»	8,22	0,50	3,81
W	30	«Хастеллой-Х»	11,54	0,58	5,33
		«Полоса-1»	8,30	0,73	9,15

Разработка критериев работоспособности материалов в конструкциях и, соответственно, характеристик механических свойств должна базироваться на анализе влияния дефектов структуры и повреждений на сопротивление материалов деформации и разрушению с учётом возможных физико-химических и структурных изменений в материале в процессе его деформации. В материале практически всегда имеются повреждения (технологические, конструктивные, эксплуатационные), и важно для оценки надёжности определить реакцию на них материала. Теоретической базой для разработки критериев оценки прочности и надёжности материалов должна явиться быстро развивающаяся теория механики разрушения.

Теория механики разрушения основывается на использовании модели твёрдого тела с разрывом сплошности в виде остроконечного концентратора напряжений типа трещины. Главное отличие задач теории трещин от задач классической теории упругости и пластичности состоит в учёте сил межчастичного сцепления и развивающейся в тупиковой части трещины.

В настоящее время решено значительное число задач о предельном равновесии хрупких и квазихрупких тел с различными видами трещин и разработаны методические основы определения характеристик вязкости разрушения для оценки сопротивления деформируемых тел разрушению. Разрушение рассматривают как кинетический процесс, имеющий стадии устойчивого и самопроизвольного (спонтанного) роста трещины. Самопроизвольное распространение трещины возможно в том случае, если увеличение поверхностной энергии в результате образования новых поверхностей компенсируется соответствующим уменьшением энергии системы.

На основе полученных результатов исследований введены такие показатели свойств материалов, как сопротивление образованию усталостной трещины, скорость ее роста, вязкость разрушения K_{Ic} и K_{IIc} и остаточная прочность при наличии трещины $\sigma_{нестом}$.

Для материалов и полуфабрикатов, у которых остаточная прочность мало изменяется с увеличением ширины пластины, величина K_{Ic} примерно пропорциональна \sqrt{B} . При снижении $\sigma_{нестом}$ с увеличением ширины K_{Ic} возрастает у более широких пластин, однако в меньшей степени, чем изменяется \sqrt{B} (рис. 1.17, б) [6, 18].

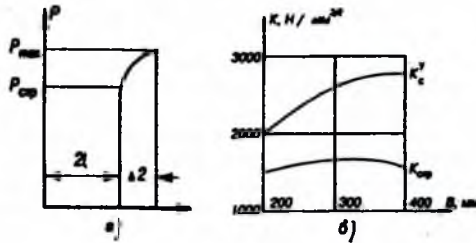


Рис. 1.17. Основные параметры вязкости разрушения плит из сплава 1201-T1 толщиной 80 мм: а - изменение длины трещины ($\Delta 2l$) при плоском напряжённом состоянии; б - влияние ширины пластины В на значения K_c и $K_{ср}$ (K); где K_c - критическое значение коэффициента интенсивности напряжений при плоском напряжённом состоянии, определённое по исходной длине трещины $2l_0$ и максимальной нагрузке P_{max} ; f - поправочный множитель, зависящий от геометрии тела с трещиной.

При проектировании современных самолётов используется принцип безопасной повреждаемости, предполагающий некоторую вероятность появления трещин ограниченной длины (при этом конструкция, имеющая трещину, должна выдерживать максимальную эксплуатационную нагрузку), что даёт возможность установить для конструкции более длительный ресурс эксплуатации. Для безопасно повреждаемых конструкций большое значение имеет скорость роста усталостной трещины. Чем она меньше, тем легче обнаружить трещину при регламентных работах и "залечить" дефектное место.

Схематически представленные кривые скорости роста усталости для трех различных материалов (рис. 1.18) [6] иллюстрируют принцип выбора материала при данной длине обнаруживаемой трещины: лучшим будет материал 2, худшим - материал 3.

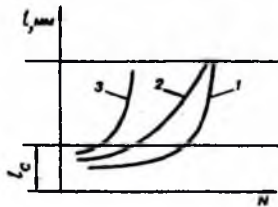


Рис. 1.18. Кривые скорости роста трещины усталости для различных материалов (1, 2, 3 - условные номера сплавов) при осевом растяжении пластины с центральной трещиной (l - длина обнаруживаемой трещины; l_c - критическая длина трещины)

Для элементов конструкций, работающих в широком диапазоне температур, одним из основных показателей, определяющих работоспособность материала, является температура хрупко-вязкого перехода. Как правило, характеристики прочности и выносливости с понижением температуры возрастают, однако вязкость разрушения у большинства материалов снижается. Это явление известно как хладноломкость. Наиболее чувствительной характеристикой для оценки хладноломкости является вязкость разрушения K_{Ic} .

Одним из важнейших параметров, характеризующих условия службы детали, является её геометрия. Следует отличать тонкие или сравнительно тонкие детали с развитой поверхностью от деталей с компактными сечениями большой толщины.

В тонкой детали с развитой поверхностью трещина может распространяться на несколько десятков (или даже сотен) миллиметров без потери конструкцией несущей

способности. Вместе с тем, следует учитывать и условия эксплуатации.

Так, для нижней обшивки крыла самолета с небольшой массой действующие напряжения, как правило, относительно невысоки (например, в горизонтальном полёте при $M=1$, $\sigma_{max} = 60$ МПа). В этом случае работоспособность конструкции определяют, в основном, по обычной кривой $\sigma - N_p$, получаемой при испытании образцов с типовым концентратором.

У крупногабаритных широкофюзеляжных самолетов нижняя обшивка крыла работает при более высоких напряжениях (~90 МПа) и для расчёта жизнеспособности такой конструкции значение приобретает не только кривая $\sigma - N_p$, но и такие характеристики, как $d(2l)/dN$, $K_{сп}$ и $\sigma_{сет}$. Лучшим материалом для нижней обшивки таких самолетов являются сплавы Д16ч, 1163, В95о.ч-Т2.

Если при эксплуатации материал обшивки (сталь, титан) подвергается нагреву, он должен иметь стабильную структуру, гарантирующую малое охрупчивание. Следует учитывать, что скорость роста трещины усталости при длительном нагреве материала снижается. Так, для стали ВНС-5 (отпуск при 560 °С) после нагрева при 450 °С в течение 2000 ч $d(2l)/dN$ снижается примерно в два раза.

Детали с массивными сечениями включают в себя детали простой формы, имеющие невысокую концентрацию напряжений, и детали сложной формы со значительной концентрацией напряжений.

К деталям простой формы относятся, например, лопасти воздушных винтов. При нормальной эксплуатационной нагрузке такие детали обычно разрушаются после того, как трещина усталости достигнет значительных размеров, поэтому скорость развития такой трещины влияет не только на определение ресурса, но и на установление регламента осмотра и ремонта. Скорость роста трещины зависит от состава сплава и режима термообработки, а также от типа полуфабриката.

Кроме показателей σ и $d(2l)/dN$, большое значение для массивных деталей с небольшой концентрацией напряжений приобретают также вязкость разрушения K_{Ic} и сопротивление коррозии под напряжением $\sigma_{кр}$.

Ограниченный объём данных о сопротивлении коррозии под напряжением основных авиационных материалов затрудняет выбор сплава (и соответствующей термической обработки) с оптимальным сочетанием прочностных, коррозионных и усталостных характеристик.

Разработанный смягчающий режим старения Т3 обеспечивает высокое сопротивление коррозии под напряжением алюминиевых сплавов В93 и В95, однако при этом значительно снижается статическая прочность. Режим Т3 поэтому целесообразно применять в условиях критических по коррозии, но в ряде случаев для деталей из алюминиевых сплавов ($\sigma_{кр} \sim 0,45 \sigma_{0,2}$) предпочтительней использовать режим Т2 с применением поверхностного упрочнения и соответствующей защиты от коррозии.

В массивных деталях сложной формы со значительной концентрацией напряжений нельзя допустить появления усталостной трещины, поскольку разрушение таких деталей происходит чаще всего при очень малых размерах (1-2 % от площади поверхности и сечения) усталостной зоны. Следовательно, при проектировании деталей сложной конфигурации с сечениями значительной толщины следует принимать в расчёт кривую выносливости, соответствующую не полному разрушению, а образованию усталостной трещины.

В этом случае (при расчёте по N_0) для изготовления массивных деталей сложной формы, например деталей шасси, могут оказаться выгодными материалы, не обладающие высокой вязкостью разрушения. Болтовые стыки являются наиболее критическими местами самолёта, и в ряде случаев они подвержены эксплуатационным разрушениям. В паре «болт-отверстие» возникает явление фреттинга, каверны которого распространяются на небольшую глубину.

Возникающие на поверхности контакта трещинки совпадают с направлениями главных касательных напряжений. Поэтому от материалов, используемых в соединениях (болтовых, заклёпочных и ушковой конструкции), требуется не только высокое сопротивление фреттинг-

усталости, но и малая скорость роста усталостной трещины.

Таким образом, характерная геометрия детали и условия её службы определяют различные требования к свойствам конструкционных материалов, обуславливающие их выбор и область применения. Из этих свойств можно выделить важнейшие (табл. 1.10).

Таблица 1.10. Условия эксплуатации и важнейшие свойства материалов летательных аппаратов

Геометрия детали	Элементы конструкции	Особенности эксплуатации	Важнейшие свойства материалов
Тонкие и сравнительно тонкие детали с развитой поверхностью	Крыло, нижняя обшивка	Тяжёлые самолеты, длительный ресурс. Лёгкие самолеты (единичные высокие перегрузки за полёт), самолёты коротких авиалиний	$K_{стр}^*$; K_{σ} ; δ_{σ} ; $\delta-N$; $d(2l)/dN$
	Крыло, верхняя обшивка	Сжимающие нагрузки (преимущественно)	δ_{σ} ; $\delta_{0,2}$
	Стрингеры крыла и фюзеляжа	Растянутая зона	δ_{σ} ; $d(2l)/dN$; $\delta-N$
		Сжатая зона	δ_{σ} ; $\delta_{0,2}$; E ; $\delta-N$
	Обшивка крыла, фюзеляжа, внутренний набор	Высокая температура	жаропрочность, отсутствие охрупчивания по времени
	Бак	Глубокий холод (-180 до -252 °C)	δ_{σ} ; δ_{σ}^* ; температура хрупко-вязкого перехода (по K_{Ic})
Компактные сечения большой толщины	Газовая ёмкость	Внутреннее давление	δ_{σ} ; $\delta_{плавн.}$; K_{Ic}
	Шасси	Изгиб, внутреннее давление	δ_{σ} ; $\delta-N$; δ_{σ} ; E
	Балка, фитинг, силовой шпангоут сложной формы	Значительная концентрация напряжений, трёхосное напряженное состояние	Чувствительность к концентрации напряжений **
Зоны с отверстиями, нагрузкой через болт или ось	Профиль разъёма, переходник узлов поворота	Растяжение, изгиб	δ_{σ} ; сопротивление фреттингу ($\delta-N$ проушин)
	Болтовой стык лонжеронов, панелей		$d(2l)/dN$

*При растяжении пластины с центральной трещиной

**Предел прочности массивного образца с трещиной

Рассмотренный выше комплекс свойств материалов самолётных конструкций даёт возможность сформулировать некоторые перспективы улучшения показателей прочности и надёжности материалов [6, 18].

Коэффициент K_{Ic} , являющийся инженерной характеристикой склонности материалов к хрупкому разрушению, может быть значительно повышен у алюминиевых сплавов при уменьшении примесей железа и кремния (сплавы повышенной чистоты п.ч. и особо высокой чистоты о.ч.), у сталей - путём вакуумно-индукционной плавки и последующего переплава.

Для алюминиевых сплавов имеются определённые условия повышения K_{Ic} путём термической обработки. Для титановых сплавов превалирует задача получения однородной

мелкозернистой структуры

К высокопластичным относятся сплавы (марок ОТ-0, ОТ4-1 и АТ-2) с пределом прочности на растяжке до 70 кгс/мм^2 , поддающиеся деформации в холодном состоянии. У сплавов средней прочности (марок ОТ4, АТ-3, 4201, НТ-50, ВТ5, ВТ5-1, ВТ6С, ВТ4, АТ-4 ТС5, ВТ20 и ОТ4-2) предел прочности на растяжение $75 \div 100 \text{ кгс/мм}^2$. Они хорошо свариваются, отличаются удовлетворительной термической стабильностью.

Высокопрочные титановые сплавы (марок ВТ6, АТ-6, ВТ3-1, ВТ14, ВТ22, ВТ23, ВТ15 и ТС6), содержащие β -фазу в пределах (4-85 %), что позволяет получать различные сочетания физико-механических и технологических свойств. Их высокая прочность ($180\text{-}200 \text{ кгс/мм}^2$) достигается не только легированием, но и дисперсным упрочнением при закалке и старении. Высокопрочные сплавы отличаются высокой жаростойкостью и жаропрочностью до температуры $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Их недостатки – нестабильность, повышенная чувствительность к концентрации напряжений. К титановым сплавам, эксплуатируемым при низких температурах, относятся сплавы марок АТ-2, АТ-3, ОТ4, ВТ5-1, и ВТ6С. Литейные сплавы представляют собой сплавы на основе α -фазы (до 2 %) и двухфазные ($\alpha + \beta$) сплавы. Они обладают высокой прочностью, но пониженной пластичностью из-за крупнокристаллической литой структуры.

Сопrotивление усталости деталей шасси, массивных балок, фитингов, кронштейнов, особенно сопротивление образованию усталостной трещины и коррозии под напряжением может быть радикально повышено путём поверхностного упрочнения. Это является весьма важным фактором, особенно при низкой или недостаточной контролепригодности деталей.

В болтовых стыках и ушковых соединениях установление болтов и втулок с натягом является наиболее эффективным средством увеличения ресурса. Менее эффективным является поверхностное упрочнение отверстий.

Весьма эффективным является замена металла композиционными материалами для изготовления целиком нескольких элементов конструкции (например, стрингеров, трубчатых раскосов), поясов безопасности или усиливающих накладок. Скорость роста трещины усталости у композиционного материала КАС-1А по сравнению с близкими по удельной прочности титановыми сплавами в 50-100 раз меньше.

Кроме того, материал КАС-1А характеризуется высокой остаточной прочностью, практически не отличающейся от предела прочности первоначального материала ($\sigma_{\text{нет}} = \sigma_b = 1200\text{-}1300 \text{ МПа}$).

В России и во многих других странах широко ведутся исследования по созданию малоактивируемых конструкционных материалов с быстрым спадом радиоактивности [19]. В этом отношении особый интерес представляет ванадий и сплавы на его основе титаном. Заинтересовались разработчики новых материалов для атомной техники и изотопами некоторых элементов, спад радиоактивности в которых происходит в сотни раз быстрее, чем в других изотопах этих же элементов. Отметим, что процесс создания высокоэффективных материалов для реакторостроения находится в начальной стадии.

Как отмечается в [19], металлические композиты выпускаются давно, среди них наибольший интерес для конструктивных целей представляют объёмно-упрочнённые композиты с алюминиевой, титановой или магниевой матрицей, упрочнённые волокнами или частицами. При такой сравнительно слабой матрице композиты имеют весьма высокие механические свойства, например у А1-В предел прочности $1100\text{-}1200 \text{ МПа}$; Mg-В до 1050 МПа , что в несколько раз выше прочности матричного металла. Аналогичные свойства композиционных материалов с титановой матрицей приводятся и в зарубежной литературе (рис. 1.19).

Титановые сплавы представляют большой интерес для авиастроения, так как они обладают небольшой плотностью, высокой температурой плавления, значительной коррозионной стойкостью и жаропрочностью. Рациональное легирование позволило создать титановые сплавы с высокими механическими свойствами.

Свойства титановых сплавов определяют широкие возможности их применения для летательных аппаратов и авиадвигателей.

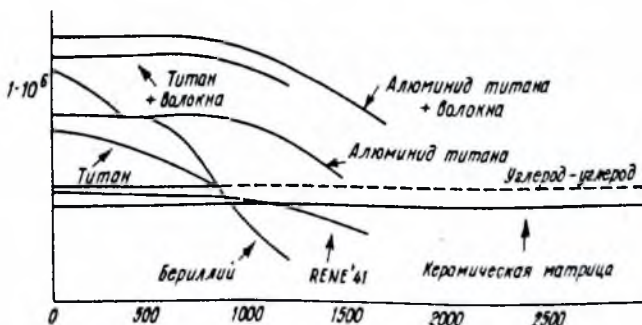


Рис. 1.19. Удельная прочность перспективных аэрокосмических материалов [2]: сплошные кривые – реальная, штриховая кривая – планируемая.

Особенно перспективно применение титановых сплавов при рабочих температурах 300-600 °С. В этом интервале температур алюминидные и магниевые сплавы оказываются недостаточно прочными, а стальные – слишком тяжёлыми.

Титановые сплавы используются для обшивки самолётов, летающих со сверхзвуковыми скоростями (до $M = 3-3,5$), когда поверхность нагревается до 450-500 °С, или изготовления наиболее нагреваемых частей – передних кромок крыла, стабилизатора, элеронов, а также основных элементов силового набора фюзеляжа, крыла, оперения [20].

В конструкции авиационного двигателя титановые сплавы наиболее широко применяются для деталей компрессора – лопаток и дисков. Кроме того, их используют для изготовления капотов двигателя, кожухов камер сгорания, реактивных сопел и т.д. (табл. 1.5). Титановые сплавы подразделяются на деформируемые и литейные.

Деформируемые титановые сплавы применяются для изготовления полуфабрикатов (листов, профилей, плит, труб, прутков и др.) и по основным свойствам подразделяются на следующие классы:

- средней прочности (сплавы BT5, BT5-1 и др.);
- высокой пластичности (OT4, OT4-1);
- высокой прочности (BT6, BT 14, BT 16, BT22);
- жаропрочные (BT3-1, BT8, BT9).

Литейные титановые сплавы имеют высокие жидкотекучесть и плотность отливки, обладают малой склонностью к образованию горячих трещин и наибольшей линейной усадкой. Литейные титановые сплавы хорошо обрабатываются резанием, свариваются аргоно-дуговой сваркой. Кроме того, они имеют высокие герметичность и коррозионную стойкость, а также высокие пластические, прочностные и усталостные свойства. К недостаткам литейных титановых сплавов относится большая склонность к поглощению газов, в связи с чем их плавка и разливка проводятся в вакууме или в среде нейтральных газов.

Полуфабрикаты из титановых сплавов в виде листов, лент, прутков, труб, проволоки и профилей изготавливают ковкой, штампованием, холодной и горячей прокаткой, волочением и прессованием. Горячая обработка давлением ведётся в интервале температур 600-1050 °С. Упрочняющая термообработка заключается в фиксации метастабильных фаз (закалки) и последующего их распада при старении. Высокое сопротивление деформированию обуславливается высокой жидкотекучестью сплавов. Титановые сплавы выплавляют в индукционных печах в среде нейтральных газов или в вакууме с применением плотнографитовых тиглей, а также в электродных печах (с электродами) в среде нейтральных газов или в вакууме. Для устранения неоднородности применяют двойной переплав или ведут гарнисажную плавку.

1.7. Некоторые проблемы использования титана и его сплавов в качестве конструкционных материалов

1.7.1. Проблемы, связанные с физико-химической природой титана, его сплавов

Обладая высокой удельной прочностью, высокими антикоррозионными и другими свойствами, титан и его сплавы находят широкое применение. Однако при использовании их в некоторых случаях возникают проблемы, связанные с физико-химической природой титана, его сплавов и условиями эксплуатации.

Небольшое значение модулей упругости титана – существенный его недостаток, т.к. в некоторых случаях для получения достаточно жестких конструкций приходится применять большие сечения изделий по сравнению с теми, которые следуют из условий прочности. Модули упругости титана невелики и обнаруживают существенную анизотропию. С повышением температуры до 350 °С модули упругости уменьшаются почти по линейному закону.

Азот, углерод, кислород и водород, упрочняя титан, снижают его пластичность, сопротивление коррозии, свариваемость. Недостатком этих сплавов является склонность к водородной хрупкости. Водород мало растворим в α -фазе и присутствует в структуре в виде гидридной фазы, снижающей пластичность, особенно при медленном нагружении, и вязкость сплавов. Допустимое содержание водорода находится в пределах 0,01-0,005 %.

При высоких температурах (более 700 °С) у сплавов с повышенным содержанием титана проявляется высокотемпературное радиационное охрупчивание. При этом прочность облученных сплавов понижается по сравнению с исходной, т.е. происходит их разупрочнение. Псевдо- α -сплавы с повышенным содержанием алюминия (7-8 %), легированные Zr, V, Mo, Nb, Si, используются в изделиях, работающих при наиболее высоких температурах.

Хотя одним из недостатков титановых сплавов является высокая химическая активность с газами при повышенных температурах, однако этот недостаток титана удачно используют в электронной и вакуумной технике, где титан применяется в качестве поглотителя газов для обеспечения в замкнутом объеме высокого вакуума.

Некоторые из указанных недостатков титана могут быть устранены при помощи его легирования. Титан легируют алюминием, молибденом, ванадием, хромом, марганцем, цирконием, кремнием, железом, оловом и другими элементами. Титан легируют в основном для повышения прочности и жаропрочности, реже – для улучшения коррозионной стойкости. Легированные высокопрочные титановые сплавы (марок BT6, AT-6, BT3-1, BT14, BT22, BT23, BT15 и TC6), содержащие β -фазу в пределах (4-85 %) обладают различными сочетаниями физико-механических и технологических свойств. Их высокая прочность (180-200 кгс/мм²) достигается не только легированием, но и дисперсным упрочнением при закалке и старении. Высокопрочные сплавы отличаются высокой жаростойкостью и жаропрочностью) до температуры 400 °С). Их недостатки – нестабильность, повышенная чувствительность к концентрации напряжений.

Среди основных недостатков функциональных конструктивных свойств титановых сплавов для изготовления деталей можно отметить следующие.

Во-первых, это низкие характеристики материалов при работе на трение и износ. Низкие антифрикционные свойства из-за высокого коэффициента трения являются одним из существенных недостатков титановых сплавов. Поэтому детали механизмов и машин, работающие в условиях интенсивного трения, приходят в негодность раньше, чем другие составляющие звенья конструкции и вся конструкция в целом оказывается неработоспособной. Плохие антифрикционные свойства, обусловленные налипанием титана на многие материалы, значительно затрудняют его использование в узлах трения, а титан в паре с титаном практически не может работать на трение.

До сих пор не найдено материала, удовлетворительно работающего в паре с не упрочненным титаном [21]. Исследования показывают, что титан и его сплавы при работе с

другими металлами либо переносятся (налипают) на поверхность более твёрдого металла, после чего трение протекает как в паре титан-титан, либо на поверхность титана происходит перенос более мягкого металла и трение протекает как в одноименной паре из мягкого металла. В таких парах наблюдается и взаимный перенос.

Наиболее универсальным, простым, надёжным и эффективным из числа рассмотренных методов поверхностного упрочнения титановых сплавов следует считать электроискровое легирование [22] и термическое оксидирование, в связи с чем работоспособность различных антифрикционных материалов оценивается, в основном, при трении по оксидированному титану. Оксидирование титана и его сплавов на воздухе [7, 8, 22, 24] осуществляется в обычных электрических печах при свободном доступе воздуха к поверхности металла в интервале температур от 700° С. Выбор указанного интервала температур обоснован тем, что при окислении титана при температуре ниже 700° С толщина окисленного слоя очень незначительна и практически мало зависит от времени; повышение температуры выше 900° С сопровождается сильной порчей структуры и значительным падением механических свойств сердцевины.

В промышленности применяются в основном [22-24] оксидирование на воздухе в интервале температур 700-800° С, при выдержке 1-12 ч и медленном охлаждении с печью и оксидирование на воздухе при температуре 850° С и выдержке 5-6 ч, с охлаждением в воде для удаления слоя окалина [22]. Окисленный слой титана, состоит практически из трёх слоев. Верхний наружный слой представляет собой рутил TiO_2 , средний слой (внутренний по отношению к рутилу) - соединение типа TiO , под которым расположена зона твёрдого раствора кислорода в α -титане. До температуры 800° С и небольших выдержках при окислении окалина на титане имеет относительно плотное строение и прочно связана со слоем монооксида титана и тем самым с сердцевиной металла. Повышение температуры выше 800° С и времени выдержки более 2-3 часов приводит к ослаблению связи окалина с основным металлом под влиянием сжимающих напряжений и к её отслаиванию.

Во-вторых, особенностью титана и его сплавов является высокая склонность к контактному схватыванию при трении. Это свойство создает известные трудности при обработке титана резанием и делает опасным его применение в трущихся узлах механизмов и машин, так как может произойти заклинивание деталей узла трения.

Относительно тонкая естественная окисная плёнка на титане легко разрушается при трении за счёт высоких удельных нагрузок в точках контакта (на неровностях поверхности), благодаря значительно более высокой пластичности титана, чем у окисной плёнки. На локальных участках контакта двух поверхностей происходит явление схватывания. Этому способствует и ряд других свойств титана: повышенная упругая деформация из-за более низкого (например, чем у стали) модуля упругости, более низкая теплопроводность и др. Так как титан легко наклепывается при пластической деформации, связи, возникающие в местах контакта (холодная сварка), на наклепанном металле более прочны, чем прочность основного металла. Кроме того, благодаря выделению теплоты трущаяся поверхность металла обогащается газами из окружающей среды, что также повышает прочность поверхностного слоя. Поэтому разрушение образовавшихся связей обычно происходит в глубине основного металла и повреждения на трущихся поверхностях из титана носят так называемый глубинный характер со значительным наволакиванием и вырывами металла.

Появление начала схватывания на трущихся поверхностях зависит от многих факторов, таких как удельная нагрузка, скорость трения, величина относительного перемещения и его характер, шероховатость поверхности, окружающая среда и т. п. При прочих равных условиях значение удельной нагрузки схватывания сильно зависит от величины пути взаимного перемещения трущихся поверхностей, уменьшаясь с увеличением пути трения.

Легирование титана различными α - и β -стабилизаторами, термообработка сплавов мало изменяют сопротивление схватыванию в условиях трения. Оксидирование, азотирование, химическое никелирование и гальваническое хромирование титановых сплавов увеличивают нагрузку схватывания, однако коэффициент трения для этих сочетаний упрочнения поверхности титана, за исключением химического никелирования, падает всего в 1,5-2 раза.

При сухом трении оловянной бронзы марки БрОЦ10-2 по сплаву ВТ5, величина нагрузки схватывания значительно повышается. В воде при трении бронзы по оксидированному титану схватывания практически не наблюдается. В этом случае, как показали исследования [23], наиболее эффективен метод электроискрового легирования (ЭИЛ).

В третьих, большая склонность титана и его сплавов к задирам практически не позволяет применять эти материалы для изготовления деталей, работающих в условиях контактного трения.

На структуру, фазовый состав и прочность сцепления окалины с основным металлом значительное влияние оказывают легирующие элементы. По этой причине применительно к каждому сплаву подбираются оптимальные режимы различных методов повышения антифрикционных свойств титана и его сплавов. Существует ряд методов повышения антифрикционных свойств титана, это, в первую очередь, оксидирование, а также диффузионное упрочнение поверхностей деталей путём насыщения поверхностного слоя кислородом, азотом, бором, углеродом, кремнием и т. п. Применяют также нанесение металлов на поверхность титана возможно гальваническим и химическим способами, а также осаждением из расплавов, паров и т. п. Применяют наплавку на поверхность твёрдых сплавов на основе титана или различных видов напыления – плазменного, детонационного и т. п.

Оценка работоспособности при трении титановых сплавов, подвергнутых различным методам поверхностного упрочнения по опубликованным литературным данным, представляет значительные трудности по следующим основным причинам. Антифрикционные свойства слоёв на титане, полученные методами химико-термической обработки, изменяются по мере износа слоя, так как последний имеет переменные по глубине физико-механические свойства, в том числе и твёрдость, изменяющуюся от максимальной на поверхности до твёрдости исходного материала.

Работоспособность упрочнённого или нанесённого слоя (гальванические, химические и напылённые покрытия), как правило, зависит от величины и времени воздействия знакопеременных напряжений, возникающих при скольжении двух шероховатых поверхностей в точках реального контакта и приводящих в большинстве случаев к усталостному износу слоя или к его выкрашиванию.

1.7.2. Проблемы обработки деталей из титана и его сплавов

В современном авиастроении общая тенденция производства – увеличение производительности и точности механической обработки. Особенно остро данный вопрос стоит применительно к обработке титановых сплавов, жаропрочных сталей на станках с ЧПУ, имеющих высокую стоимость машинного времени.

В работе [5] показано физическое представление о природе интенсивного износа режущего инструмента в процессе обработки заготовок из титановых сплавов. При получении заготовок из сплавов Ti литём, ковкой или штамповкой вследствие высокой химической активности титана к кислороду и азоту воздуха поверхность заготовок покрывается окалиной, а прилегающий к ней слой насыщается указанными газами. В результате этого существенно изменяются физико-механические свойства и структура поверхностного слоя заготовок: возрастает твёрдость до 8-9 единиц по шкале Мооса [25], и образуется α -фаза. Высокая твёрдость поверхности заготовок и значительная неоднородность свойств его структуры обуславливают снижение работоспособности режущего инструмента. Наличие твёрдой корки приводит у быстрорежущих резцов и фрез к смятию не только режущих кромок, но и поверхностей контакта, а у резцов с пластинками из твёрдых сплавов – к повышению температур, повышенному химическому износу, хрупкому износу, выкрашиванию режущих кромок.

При обработке по корке быстрорежущий инструмент не может быть применим из-за почти мгновенного износа указанного характера.

Режущий инструмент, оснащённый пластинками из твёрдого сплава ВК8, менее хрупкий по сравнению со сплавами Т15К6, Т5К10, ВК2, ВК4, ВК6М и лучше противостоит износу. Критерием износа при черновой обработке титановых сплавов резцами и фрезами, оснащёнными пластинками из твёрдых сплавов ВК8, ВК8Та и ВК12Та, следует считать величину износа по задней поверхности, равную 0,5-0,7 мм. Возникающая в процессе резания при форсированном режиме высокая температура не только создаёт условия для поглощения деформированными слоями кислорода и азота воздуха, но и вызывает другие явления. Под влиянием значительной температуры происходит снижение прочности контактных слоёв пластинки из твёрдого сплава, и химическая активность титана возрастает настолько, что он вступает во взаимодействие с этими слоями. Продукт взаимодействия уносится сходящей стружкой и поверхностями обрабатываемой детали, упрочнёнными в результате протекания указанного физико-химического процесса.

Режущий инструмент, изготовленный из быстрорежущих сталей Р18, Р9Ф5, Р9К5, Р18Ф2М, Р10К5Ф5 и др. в условиях чистовой и получистовой обработки подвергается интенсивному износу уже при скоростях резания, не превышающих 10-15 м/мин. Поэтому он находит ограниченное применение и может быть рекомендован лишь для тех видов обработки, для которых не представляется возможным изготовить режущий инструмент, оснащённый пластинками из твёрдых сплавов (сверление, развёртывание, нарезание резьбы мелких отверстий, протягивание сложного профиля и др.). В подобных случаях следует применять быстрорежущую сталь.

При чистовом и получистовом непрерывном точении двухкарбидные (Т15К6, Т5К10, Т5К12В, Т30К4 и др.) и трёхкарбидные (ТТ10К8А, ТТ10К8Б, ТТ20К9) твёрдые сплавы характеризуются значительным износом и не могут быть рекомендованы для производительного резания сплавов на основе титана. В тех же условиях стандартные однокорбидные твёрдые сплавы с содержанием кобальта не более 8%, а также легированные танталом твёрдые сплавы ВК8Та и ВК12Та подвержены значительно меньшему износу. Твёрдые сплавы ВК2, ВК4, ВК6, ВК6М, ВК8, ВК8Та, ВК12Та, обладающие в данных условиях наилучшими режущими свойствами, рекомендуются в качестве инструментального материала для оснащения резцов, работающих в условиях чистового и получистового непрерывного точения.

Для чистовой и получистовой обработки при фрезеровании и прерывистом точении, для обработки отверстий (диаметром от 5 мм при сверлении и от 8 мм при зенкерении и развёртывании), а также для протягивания несложного профиля следует применять режущий инструмент, оснащенный пластинками из твёрдых сплавов ВК8, ВК8Та, ВК12Та. Применение их для указанных видов обработки основывается на двух положениях. С одной стороны, благодаря своим свойствам они подвержены выкрашиванию и сколам при прерывистом резании в значительно меньшей степени, чем твёрдые сплавы ВК4, ВК6М, ВК6. С другой стороны, эти операции выполняются в таком диапазоне скорости резания, когда процесс износа у сплавов ВК8, ВК8Та, ВК12Та протекает весьма медленно, и их стойкость оказывается вполне достаточной для осуществления производительного резания в данных условиях.

В наиболее тяжёлых условиях обработки (при отсутствии корки) требующих применения инструмента с режущей частью повышенной прочности, например, при сверлении отверстий с $L=5-10 D$, рекомендуется использовать твёрдые сплавы ВК10М и ВК15М.

В качестве критерия затупления при чистовой и получистовой обработке может быть рекомендована величина износа по задней поверхности, равная 0,3-0,5 мм.

Минимальная величина износа по задней поверхности резцов с пластинками из рекомендованных марок твёрдого сплава имеет место при резании со значениями его переднего и заднего углов, равными соответственно нулю и 15°. Поэтому указанные значения главных углов рекомендуются в качестве оптимальных.

Применение в качестве смазочно-охлаждающей жидкости эмульсии стандартного состава при чистовом и получистовом точении не оказывает существенного влияния на

интенсивность износа резцов с пластинками из твёрдых сплавов как при обычном способе подвода этой жидкости, так и при подаче ее под давлением 25 кг/см^2 к режущей кромке со стороны задней поверхности резца.

Существенное влияние на обрабатываемость титановых сплавов оказывает структура. Это влияние связано как с фазовым составом, так и с формой, строением и распределением структурных составляющих. Наиболее благоприятными структурами являются:

- для $(\alpha+\beta)$ -сплавов – преобладающая α' -фаза мелкоигольчатого строения, возникающая, например, в результате деформации (не менее 50 %) при температуре 950-900 °С и последующей термической обработки типа нормализации (нагрев при температуре 1000 °С, выдержка в течение 1 ч, охлаждение на воздухе);

- для α -сплавов – мелкозернистая α -структура, образовавшаяся при аналогичной деформации без термической обработки и с последующим отжигом (нагрев при температуре 750 °С, выдержка в течение 1 ч, охлаждение на воздухе);

- для β -сплавов – β -структура горячекованных термически необработанных полуфабрикатов относительно мелкозернистого строения.

По влиянию на обрабатываемость к указанным близки структуры прессованных заготовок, находящихся в состоянии поставки, и прутков, подвергнутых деформации (не менее 50 %) при температуре 950-900 °С и имеющих мелкоигольчатую α' -фазу [($\alpha + \beta$)-сплавы], а также структуры прессованных заготовок, находящихся в отожжённом состоянии (α -сплавы), и кованных прутков (β -сплавы) после закалки (нагрев при температуре 760 °С, выдержка в течение 1 ч, охлаждение в воде). Наиболее трудно обрабатываются $(\alpha + \beta)$ -сплавы имеющие структуру, образовавшуюся в результате деформирования (50 %), при температуре 1100-1050 °С и последующей термической обработки (нагрев при температуре 880 °С, выдержка в течение 1 ч, охлаждение на воздухе), а также после указанной деформации при температуре 950-900 °С и упорочняющей термической обработки (нагрев при температуре 840 °С, выдержка в течение 1 ч, охлаждение в воде при 400 °С в течение 1 ч, охлаждение на воздухе), когда появляется дисперсная α -фаза. Наиболее тяжело обрабатываются α -сплавы при наличии крупнозернистой α - структуры, которой характеризуются кованные малодеформированные заготовки, термически не обработанные.

Механическая обработка β -сплавов особенно затруднительна, когда в их структуре наряду с β -фазой, являющейся основной структурной составляющей, присутствует дисперсная или коагулированная α -фаза, из которых первая образуется в результате закалки и старения (нагрев при температуре 760 °С, выдержка в течение 1 ч, охлаждение в воде; нагрев при 460 °С в течение 24 ч, охлаждение на воздухе), а вторая – после закалки (нагрев при температуре 800 °С, выдержка в течение 1 ч, охлаждение на воздухе).

Сплавы с $(\alpha + \beta)$ -структурой. При изготовлении заготовок из сплава ВТ8 под штамповку следует использовать кованные (деформация не менее 50 % при температуре 950-900 °С) термически обработанные (нагрев при температуре 1000 °С, выдержка в течение 1 ч, охлаждение на воздухе), а также прессованные прутки, подвергнутые указанной термической обработке. Для изготовления заготовок из сплава ВТ3-1 под штамповку необходимо применять кованные (условия аналогичны условиям изготовления заготовок из сплава ВТ8) или прессованные, термически обработанные прутки (нагрев при температуре 900 °С, выдержка в течение 1 ч, охлаждение на воздухе). Технологические процессы изготовления заготовок из сплава ВТ8, подлежащих ступенчатому отжигу (обычно штамповки, поковки), следует разрабатывать таким образом, чтобы перед механической обработкой (после горячей обработки давлением) выполнялся только высокотемпературный нагрев и лишь после удаления основного припуска (точением или фрезерованием) – низкотемпературный нагрев. При проектировании технологических процессов изготовления деталей из сплава ВТ3-1 термическую обработку следует вводить лишь после черновой обработки штамповок и поковок. При применении упорочных режимов термобработка должна выполняться в две операции, не следующие непосредственно одна за другой: высокотемпературный нагрев и охлаждение в воде – после черновой обработки и низкотемпературный нагрев – перед окончательной обработкой.

Сплавы α -структурой. При изготовлении заготовок под штамповку следует использовать как отожжённые, так и термически необработанные достаточно деформированные (деформация не менее 50 %) полуфабрикаты, а также отожжённые прессованные прутки.

Штамповки и поковки могут поступать в механическую обработку в отожжённом состоянии или термически необработанными. В последнем случае отжиг производится после обдирки. Отжиг штамповок и поковок так же, как и старение, следует производить после черновой и получистовой обработки с учётом припусков достаточных величин.

Сплавы с β -структурой. Лучшими заготовками под штамповку являются кованные термически необработанные прутки.

В работах [1, 5] приводятся рекомендации, повышающие производительность механической обработки деталей из титановых сплавов. Термическая обработка штамповок и поковок заключается в закалке и старении. Первая, закалка, выполняется после горячей обработки давлением, а вторая – после механической обработки, при которой удаляется основной припуск.

Возможный путь повышения эффективности обработки деталей из титана заключается в совершенствовании техпроцессов, главным образом за счёт ужесточения режимов резания. Но завышенные режимы резания приводят к повышенному износу инструмента, поэтому в настоящее время фирмы-производители режущего инструмента, такие как Sandvik (Швеция), Walter (Германия) и другие, ведут активные разработки в различных направлениях, где одним из основных является нанесение на исполнительные поверхности режущих инструментов износостойких покрытий.

Развитие нанотехнологий открывает возможность нанесения сложных многослойных нанокompозитных покрытий, механические и адгезионные свойства которых существенно лучше применяемых ранее (однослойные многофазные покрытия (Ti, N), (Ti, C), (Cr, N), (Zr, N), что требует переосмысления накопленного опыта и дальнейшего изучения данного вопроса. Этапы развития типов износостойких покрытий представлены в виде "генеалогического древа" на рис. 1.20 [26].

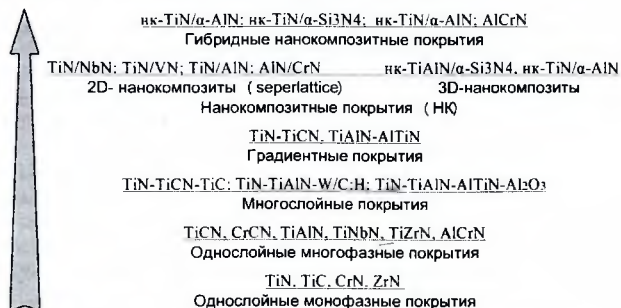


Рис. 1.20. "Генеалогическое древо" износостойких покрытий

В настоящее время разработано и применяется множество методов упрочняющей обработки режущих инструментов. Каждый из этих методов имеет преимущества и недостатки. Основное применение нашли химические CVD (chemical vapour depositon) и физические PVD (physical vapour depositon) методы нанесения покрытия.

В общем случае процессы CVD основаны на протекании гетерогенных химических реакций в парогазовой среде, окружающей инструмент, в результате которых образуются износостойкие покрытия. Методы физического осаждения PVD-покрытий универсальны с точки зрения получения гаммы многослойных и композиционных нанокompозитных покрытий на основе нитридов, карбидов, карбонитридов, оксидов и других соединений и позволяют реализовать

процессы нанесения при температурах 300...800 °С. PVD-покрытия по мере повышения скорости резания и, соответственно, температуры в зоне резания значительно меньше теряют в твёрдости, чем CVD-покрытия. Преимущества твёрдосплавных пластин с ионно-плазменным покрытием PVD, имеющих максимальные прочностные характеристики, определяемые характером формируемой связи между покрытием и основой, а также благоприятным влиянием ионной бомбардировки на поверхностную структуру и дефекты твёрдого сплава особенно наглядно проявляются при прерывистом резании, а также при черновой обработке в тяжёлых условиях (наличие корки, колебания припусков, нежесткость технологической системы и т.д.). Однако использование этих технологий требует сложного оборудования, существенных экономических вложений, квалифицированной рабочей силы. Недостатками метода газофазного осаждения являются невозможность формировать композиционные покрытия сложного состава, высокая энергоёмкость процесса, который вносит загрязнения в окружающую среду. В этом направлении представляет интерес метод ЭИЛ, который отличается низкой энергоёмкостью и простотой технологического процесса, экологической чистотой, возможностью нанесения любых токопроводящих композитов.

Электроэрозионная обработка титановых сплавов. Данный метод является одним из наиболее перспективных методов обработки деталей из титановых сплавов. Он позволяет получить с довольно высокой производительностью как сложные криволинейные поверхности, крупные отверстия корпусов, так и мелкие отверстия, в частности, способом электроэрозионного перфорирования [22]. Использование этого способа обеспечивает возможность одновременной обработки большого количества отверстий независимо от их геометрии и пространственного расположения посредством сборных многоэлементных электродов. Внедрение методов электроэрозионной обработки позволяет в 2- 10 раз повысить производительность труда, улучшить качество деталей из титановых сплавов, сократить брак, экономить дорогостоящий режущий инструмент, уменьшить число операций, сократить долю ручного труда, широко использовать многостаночное обслуживание.

Использование электроэрозионного метода обработки за счёт исследования и разработки новых технологических процессов и соответствующих устройств для их реализации, является важной научной и народнохозяйственной задачей для решения проблем производства деталей из титановых сплавов.

Особенности сварки титановых сплавов. Следует отметить активное взаимодействие титана и его сплавов при высоких температурах, особенно в жидком состоянии, со всеми газами, составляющими атмосферу, в результате чего титан и его сплавы можно плавить лишь в вакууме или в среде инертных газов. Кроме того, большая химическая активность, склонность к росту зерна при высокой температуре и фазовые превращения при сварочном цикле вызывают трудности при сварке титана. Сварка титана с титаном не представляет особой сложности, но методы сварки титана с другими металлами не разработаны до сих пор [5]. Невозможность сварки титана с различными металлами представляет собой серьезную проблему, на решение которой расходуется много времени и средств. Любопытно и то, что, будучи цветным металлом, титан претерпевает фазовые превращения подобно железу и стали – чёрным металлам.

Основная проблема свариваемости титановых сплавов – получение хорошей пластичности сварного соединения и зоны термического влияния [1]. Свойства сварного соединения определяются преимущественно фазовыми превращениями в сплаве (в том числе и наплавленном металле), протекающими при термическом цикле сварки, а также структурными изменениями, связанными с особенностью литого состояния. Образование промежуточных метастабильных фаз (как правило, хрупких) в титановых сплавах решающе влияет на свойства сварного соединения. Литая структура, а также зоны металла, подвергнутые нагреву до высоких температур (выше $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -превращения), также отличаются пониженными характеристиками пластичности. Таким образом, свариваемость титанового сплава в первую очередь определяется его композицией: природой и количеством содержащихся легирующих элементов и примесей.

Другой трудностью при сварке является надёжное обеспечение защиты района сварки от окисления и газонасыщения на воздухе. По этой причине идеальным способом сварки для титана является сварка электронным лучом в вакууме. Однако практика показала, что качественную сварку можно выполнить и при струйной защите сварочной ванны инертными газами – аргоном или гелием (или их смесью). Аргонодуговая сварка требует применения очень чистых инертных газов, специализированных горелок и отработанных режимов. При отработке технологических навыков аргонодуговой сварки (плавящимся или неплавящимся электродом) можно получить равнопрочные качественные швы с хорошим внешним формированием. Чтобы максимально снизить рост зерна и уменьшить другие вредные изменения в микроструктуре, сварку ведут с большой скоростью.

Лучшей свариваемостью обладают α - и α -бегированные сплавы, так как у них при тепловом режиме сварки не наблюдается каких-либо опасных структурных превращений при термическом цикле сварки. Более трудно свариваются β -сплавы вследствие получения очень грубой и микро неоднородной структуры наплавленного металла. Наиболее сложно сваривать ($\alpha + \beta$)-сплавы, особенно высоколегированные, поскольку район шва сильно охрупчивается в результате распада нестабильных фаз. В этом случае термическая обработка сварных соединений, как правило, бывает необходима.

Наиболее слабым местом сварных соединений является околошовная зона, где наблюдается действие геометрического концентратора и структура имеет грубый крупнозернистый характер вследствие перегрева, а также наблюдается повышение твёрдости вследствие подкалки.

В качестве сварочных материалов может применяться проволока из тех же сплавов, что и основной металл. Однако к сварочной проволоке должны предъявляться более жёсткие требования по чистоте от примесей: содержание водорода не должно превышать 0,002-0,003 % (в массовых долях), кислорода не более 0,09%. Лучше для сварочных материалов иметь менее легированные композиции. Эти требования обеспечивают запас пластичности наплавленного металла, что должно компенсировать потери пластичности по причине небольшого газонасыщения сварочной ванны (невозможность абсолютной струйной защиты при аргонодуговой сварке). При струйной защите зоны сварки титана следует обращать внимание и на защиту нагреваемых зон основного металла, что требует часто аргонного поддува тыльной стороны шва.

При начале организации на производстве сварки (период освоения) встречается много трудностей, но при налаженном процессе при сварке титана брака значительно меньше, чем при сварке алюминия и даже стали.

Когда сварка нецелесообразна, прибегают к пайке. Пайка титана осложняется тем, что он при высоких температурах химически активен и очень прочно связан с покрывающей его поверхность оксидной плёнкой. Подавляющее большинство металлов непригодно для использования в качестве припоев при пайке титана, так как получают хрупкие соединения, для этой цели подходят только чистые серебро и алюминий.

Среди недостатков следует также отметить *высокую стоимость производства титана*, он значительно дороже железа, алюминия, меди, магния. Дороговизна титана в России определяется монополистом по производству титана и титановой продукции “ВСМПО-Ависма”, являющимся крупнейшим в мире производителем титана.

Кроме того, имеют место трудности вовлечения в производство *титановых отходов*.

Таким образом, в настоящее время ряд присущих титану и его сплавам недостатков ограничивает его применение. К наиболее существенным недостаткам следует отнести недостатки, связанные с функциональными свойствами деталей, изготовленных из титана и его сплавов, используемых для работы в условиях интенсивного трения, повышенных температур, газовой коррозии.

Поверхностное упрочнение и легирование. Одним из важнейших стратегических направлений по улучшению физико-химических и эксплуатационных свойств титана и его сплавов, а также устранения указанных недостатков, является применение методов поверхностного упрочнения и легирования [27, 28].

Наука и техника располагает значительным числом методов поверхностного упрочнения и легирования, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. В этой ситуации бывает сложно выбрать необходимый метод для упрочнения конкретного материала, конкретной детали, её поверхности.

В работе [29] предпринята попытка с позиций наукоёмкости способа определить эффективность метода упрочнения. Показано, что главная задача при реконструкции технологического парка – переход на новые энергосберегающие технологии с анализом экономических и экологических показателей. Главной задачей при реконструкции технологического парка ставится переход на новые энергосберегающие технологии с анализом экономических и экологических показателей. При этом необходимо ориентироваться на отечественные разработки, соответствующие мировому уровню развития технологического обеспечения нанесения упрочняющих и защитных покрытий.

Выработаны принципиально важные подходы и стратегические рекомендации, направленные на изменение и совершенствование структуры производства покрытий при реконструкции технологического парка в машиностроении России.

В этой связи необходимо максимально стремиться к повышению наукоёмкости технологического обеспечения поверхностного упрочнения и снижению ресурсозатрат на технологическое обеспечение нанесения упрочняющих и защитных покрытий. Этим требованиям отвечает технология ЭИЛ. Метод обладает технологической простотой, обеспечивает многократное повышение износостойкости деталей машин в различных условиях изнашивания, использует широкую номенклатуру материалов покрытия ЭИЛ может быть эффективным в различных сочетаниях многооперационных технологий. В сравнении с традиционной химико-термической обработкой метод ЭИЛ имеет энергозатраты на 3 порядка ниже при стоимости оборудования на порядок меньше.

Уже сегодня и в ближайшей перспективе следует ожидать увеличения стоимости ресурсов, расширения выпуска и повышения производительности оборудования для новых способов упрочнения. В этом контексте целесообразно сравнить методы упрочнения по отношению технологических затрат к ресурсозатратам, определив показатель наукоёмкости способа K_n . К технологическим затратам относятся, в первую очередь, заработная плата, амортизационные отчисления на оборудование и стоимость производственной площади. В ресурсозатраты входит вода, электроэнергия, технологические материалы. Увеличение K_n означает повышение квалификации персонала и уровня технологии. Увеличение этого показателя связано со снижением ресурсозатрат и показывает, что наиболее перспективными являются лазерная термообработка и ЭИЛ, а применяемый в настоящее время способ гальванического наращивания оказывается неперспективным как водо- и энергоёмкий.

Решающим фактором при выборе альтернативных способов поверхностного упрочнения должны быть отношение показателей минимальных материальных затрат и экологического ущерба и максимальные характеристики прочности и долговечности изделий, отвечающие их функциональному назначению. На рис. 1.21 приведены значения коэффициента наукоёмкости K_n для ряда технологий поверхностного упрочнения.

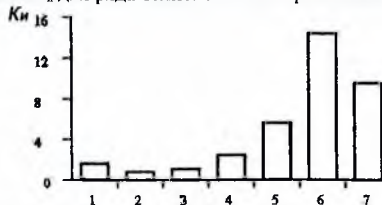


Рис. 1.21. Уровень показателя K_n для различных способов упрочнения: 1 гальваническое хромирование; 2 газоплазменное напыление порошкового сплава FeCrNi, 3 электронно-лучевое испарение и конденсации Cr в вакууме; 4 вакуум-плазменное осаждение нитридов титана, хрома, молибдена (конденсация ионной бомбардировки – КИБ); 5 ионное азотирование (ИА); 6 лазерная термообработка (ЛТО); 7 электроискровое легирование (ЭИЛ).

Сравнение этих технологий проведено по условию одинакового ресурса работы упрочнённых слоёв.

Вопросы теории и практики ЭИЛ регулярно освещают в научных публикациях. Известен ряд обзорных работ и монографий. Метод ЭИЛ всё более широко применяют в промышленности для повышения износостойкости и твёрдости поверхности деталей машин, в том числе и работающих в условиях повышенных температур и агрессивных сред, для повышения жаро- и коррозионной стойкости, а также для восстановления изношенных поверхностей деталей машин при ремонте. Несмотря на то, что ЭИЛ положительно влияет на износостойкость поверхностного слоя, его недостатки нередко ограничивают внедрение этого метода для широкого круга деталей машин. К таким недостаткам относятся изменение шероховатости поверхности после ЭИЛ, неравномерность поверхностного упрочнения, отрицательное влияние электрического разряда на сопротивление усталости изделий, появление в ряде случаев подслоя с пониженной твёрдостью в закалённых изделиях. Необходимость финишной обработки для достижения необходимых размеров детали и шероховатости поверхности требует операций шлифования со съёмом 10-30% толщины нанесённого слоя. Сложилось мнение, что для внедрения технологии ЭИЛ в промышленности требуются определённые усилия в будущем.

— Это свидетельствует о необходимости реконструкции технологического парка.

Технология ЭИЛ относится к энергосберегающим и имеет ряд преимуществ. Обновление и ускоренное развитие технологического парка по нанесению упрочняющих покрытий — одна из ключевых проблем в машиностроении России. Машиностроение нуждается в коренной реконструкции, прежде всего в переходе на энергосберегающие технологии. Рентабельность эксплуатации техники снижается из-за её физического износа. Появление на рынке новых технологий только ускоряет моральное старение действующего оборудования.

Для повышения износостойкости, жаростойкости, коррозионных свойств перспективным является использование *защитных и упрочняющих покрытий*. Решению этой проблемы, главным образом, посвящена данная работа.

1.8. Некоторые примеры применение титановых сплавов

Сплавы титана охватывают огромный диапазон прочности и пластичности, что и предопределяет их широчайшее использование в конструкциях. К тому же металлические материалы отличаются от современных керамических и композиционных материалов более низкой стоимостью [18]. Удельная энергоёмкость производства их ниже, чем всех композитов, керамики, полимеров. И ещё одно важнейшее их достоинство металлических материалов — возможность многократной утилизации и регенерации. Потому высокие конструктивные свойства, низкая удельная энергоёмкость, цена и возможность утилизации будут долго определять приоритет сплавов Ti в строительстве и машиностроении. В бывших странах СНГ металлы (сталь, алюминий, титан) составляют в большинстве конструкций 96-98 %, в США, Японии и основных европейских государствах 90-92 % (там большее распространение получили полимеры) [18]. Поэтому рассмотрение достижений и направлений исследований в области использования сплавов Ti сегодня упускать просто неразумно.

Благодаря высокой коррозионной стойкости в морской воде, хорошему сопротивлению эрозии и кавитации титан и его сплавы относятся к материалам, практически идеально подходящим для строительства судов и морских сооружений (рис. 1.22).

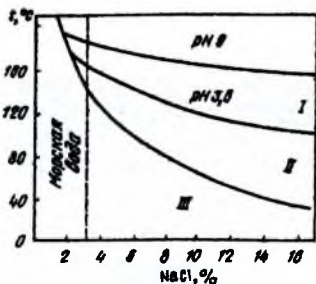


Рис. 1.22. Диаграмма коррозионной стойкости титана в морской воде и рассолах: I) питтинг и щелевая коррозия; II) щелевая коррозия; III) полный иммунитет к коррозии.

Устойчивость титана к хлорсодержащим окислительным средам обусловила его широкое использование в химической промышленности для производства хрома, хлоратов, диоксида хлора, лимонной кислоты, для изготовления оборудования для целлюлозно-бумажной промышленности. При этом оборудование из титановых сплавов характеризуется высокой долговечностью и низкими затратами на текущий ремонт. Благодаря высокой стойкости к хлоридному воздействию титановые контейнеры целесообразно использовать для захоронения радиоактивных отходов в специальных подземных шахтах и галереях.

Высокая коррозионная стойкость в различных средах делает сплавы титана перспективными для применения в пищевой промышленности. Некоторые пищевые продукты могут портиться от контакта со сталью, тогда как титан не придаёт им постороннего запаха, цвета или вкуса. Благодаря пластичности и вязкости при низких температурах, титановые сплавы применяются в холодных средах в криогенной технике.

Титановые сплавы применяют для изготовления деталей в авиационной и космической технике, химической, нефтяной и пищевой промышленности, в судостроении, медицине и др. отраслях производства (рис. 1.23), они широко используются в различных отраслях современного машиностроения, где особенно важную роль играют малая плотность в сочетании с высокой прочностью и сопротивляемостью коррозии.

С самого начала развития ракетно-космической техники всех стран широко использует титановые сплавы. Сплав Ti-6Al-4V применён для изготовления баллонов высокого давления ракет США "Титан", "Атлас", "Поларис", космического корабля "Аполлон" (США), корпусов ракеты-носителя (Россия, Германия).

Из сплавов титана делают обшивку фюзеляжа и крыльев сверхзвуковых самолетов, панели и шпангоуты ракет, диски и лопатки турбин. Применение для изготовления ряда узлов и деталей высокопрочных титановых сплавов позволило создать самолеты, преодолевающие звуковой барьер. Температура на поверхности обшивки планера при сверхзвуковых скоростях существенно превышает допустимый уровень жаропрочности алюминиевых и магниевых сплавов (табл. 1.11).

Таблица 1.11. Параметры температуры и достигаемой скорости самолётов

Скорость аппарата, км/ч	2000	3000	4000	10M*
Температура поверхности обшивки планера	75-110	210-290	380-580	800-1000

*Примечание. 10M – гиперзвуковая скорость в 10 раз больше скорости звука

Титановые сплавы пригодны для изготовления планеров летательных аппаратов, имеющих скорость полёта порядка 4000 км/ч. Из титана могут изготавливаться лонжероны, шпангоуты, детали шасси, что позволяет снизить их массу на 40 % по сравнению с массой стальных деталей.



Рис. 1.23. Примеры некоторых изделий с использованием Ti-сплавов.

В первую очередь титановые сплавы нашли применение для оборудования подводных лодок. Ещё в 80-х годах XX века подводные лодки США класса "Sea Wolf" были оснащены деталями и узлами из титановых сплавов. После военного конфликта в Персидском заливе принято решение о широком применении титана для строительства надводных кораблей ВМФ США. В Норвегии, США, Японии и России ведутся работы по использованию титановых сплавов для морских платформ, предназначенных для добычи нефти и газа и железомарганцевых конкреций со дна мирового океана.

Титан используется в медицине благодаря полной биологической совместимости с тканями человеческого организма. Титан не отторгается костной и мышечной тканями и легко обрастает ими. По своей биологической инертности он превосходит все известные коррозионно-стойкие стали и сплавы. В ортопедической хирургии титановые сплавы используют в качестве протезов плечевых, бедренных, коленных суставов, а также для соединения и сращивания переломов. Их применяют для изготовления сердечнососудистых клапанов и электронных стимуляторов, а также в качестве зубопротезных имплантатов.

В настоящее время титан имеет тенденцию ко всё большему применению в самых различных отраслях (рис. 1.24). До 75-80 % от общего объёма производства титана используется в ракетно-космической и авиационной технике [2].

В России, США и других странах появились монументальные сооружения, изготовленные из титана. Широко известны монумент покорителям космоса и памятник Ю. Гагарину в Москве. В Японии широко используется листовый титан для наружной обшивки крыш, внутреннего интерьера.

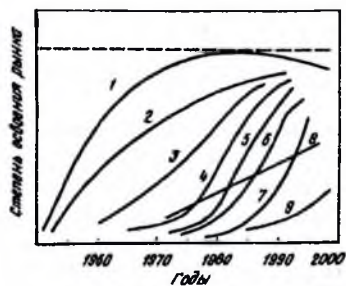


Рис. 1.24. Области применения титана (освоение и перспектива): 1) самолёто-, вертолётно-, ракетостроение, космическая техника; 2) химия, нефтехимия, металлургия, гальванотехника, целлюлозно-бумажная промышленность, красильные и полиграфические производства, пищевая, фармацевтическая, микробиологическая отрасли промышленности; вооружение; 3) паровые турбины; 4) теплообменная и опреснительная техника; 5) ортопедия, стоматология, травматология; системы очистки; 6) оборудование нефте- и газодобывающих платформ, газо-термальная энергетика, захоронение радиоактивных отходов; 8) судостроение, рыбодобыча, электронная и акустическая техника, велосипедостроение, железнодорожный транспорт, спорттовары, строительство и архитектура, станкостроение для лёгкой промышленности, ювелирное дело, изделия музыкального и изобразительного искусства, товары народного потребления; 9) автомобилестроение.

На титановых изделиях методом анодного окисления можно образовывать слои оксидов различной толщины, изменяющие цвет их поверхности. Регулируя уровень напряжений и время обработки, можно получить тёмно-синий, светло-синий, жёлтый, розовый, бирюзовый, зелёный цвета. Отжиг титановых изделий в атмосфере азота или ионно-плазменная обработка позволяют формировать на поверхности стойкие нитриды титана золотых оттенков. Эти технологии используются для изготовления декоративных изделий и памятных.

Широкое внедрение титановых сплавов пока сдерживается их сравнительно высокой стоимостью. Объясняется это высоким родством титана ко многим элементам и прочностью химических связей в его природных соединениях. Совершенствование технологических процессов производства и широкие перспективы применения титановых сплавов в различных отраслях позволяет с уверенностью утверждать, что они станут важнейшими конструкционными материалами ближайшего будущего.

Выводы

1. Титан и его сплавы являются важнейшими конструкционными материалами настоящего и будущего время. Они находят всё большее применение в важнейших отраслях мирового машиностроения, в судостроении, авиакосмической и химической промышленности.
2. Эксплуатационные свойства титана и его сплавов, особенно износостойкость, жаростойкость, коррозионная стойкость, могут быть значительно повышены за счёт легирования, и упрочнения поверхностного слоя.
3. В настоящее время назрела необходимость обобщения исследований в области легирования и упрочнения титана и его сплавов.

Литература к главе 1

1. Горьнин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М.: Машиностроение. 1990. с. 400.
2. Солнцев Ю.П., Пряжин Е.И. Материаловедение: Учебник для вузов. Изд. 3-е. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2004. 736 с. 3. Самсонов Г.В., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976. – 339с.
3. Самсонов Г.В., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твёрдом теле. М.: Наука, 1976. – 339с.
4. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф., др. / ред. Арзамасов Б.Н. Материаловедение: учебник для высших технических заведений М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
5. Николаев Г.И. Металл века. М.: Металлургия, 1987. 168 с.
6. Муравьев В.И., Бахматов П.В., Долотов Б.И., др. Обеспечение надёжности конструкций из титановых сплавов. М.: «Эком». 2009. 752 с.
7. Резниченко В.А., Садыков Г.Б., Карязин И.А. Титаномагнетиты - сырьё для новой модели производства // Металлы, 1997, № 6. С. 3-7.
8. Процессы получения и рафинирования металлов // Ред. акад. Н.В. Агеев. М.: Наука. 1975. С. 19-25.
9. Архипов Г.И. Минеральные ресурсы горнодобывающей промышленности Дальнего Востока. М.: Горная книга, 2011. 356 с.
10. Бакулин Ю.И., Буряк В.А., Галичанин Е.Н., др. Основные проблемы изучения и добычи минерального сырья Дальневосточного экономического района. Минерально-сырьевой комплекс ДВЭР на рубеже веков. Хабаровск: ДВИМС, 1999. 214 с.
11. Склярова Г.Ф., Архипова Ю.А. Природно-ресурсный потенциал Дальневосточного Экономического района // Проблемы комплексного освоения георесурсов. Материалы IV Всероссийской научной конференции. Хабаровск: ДВО РАН, 2011. Т. II. С. 261-268
12. Леонтьев Л.И. Титано-ванадиевый стальной пояс России (ресурсы и резервы) // Ресурсы. Технологий. Экономика. № 0, 2004. С. 2-14.
13. Цвикер У. Титан и его сплавы / Пер. с нем. М.: Металлургия. 1979. 512 с.
14. Гуревич С.М., Замков В.Н., Блашук В.Е., др. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов / ред. В.Н. Замков. Киев: Наук думка, 1986. 240 с.
15. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. Киев: Наук, думка, 1970. 415 с.
16. Братухин А.Г., Муравьев В.И., Долотов Б.И., др. Эффективность применения титана и его сплавов в авиастроении // Авиационная промышленность, № 3-4. 1997. С. 3-9.
17. Волокнистые композиционные материалы / Ред. Уитон Э. Скала. М.: Металлургия. 1988. 42 с.
18. Кишкина С.И. Требования к комплексу свойств материалов самолетных конструкций // Сб. науч. трудов ВИАМ. М.: ВИАМ, 1982. С. 11-20.
19. Лякишев Н.П. Конструкционные и некоторые функциональные материалы. Настоящее и будущее // Современное материаловедение, XXI век / ред. И.К. Походня, А.Г. Косторнов, др. Киев: Наук. Думка, 1998. С. 284-296.
20. Братухин А.Г., Колачёв Б.А., Садков В.В. Технология производства титановых самолетных конструкций, др. М.: Машиностроение, 1995. 448 с.
21. Vlacliti, E.S., Jankee W.K. Friction at Clean Metals and Oxides with Special to Titanium. - J. Applied Phus. 1954, v. 25, N 25, p. 13-17.
22. Анитов И.С., Максимова А.Г., Щербакова З.В. Термическое и анодное оксидирование как методы повышения поверхностных свойств титана и его сплавов / В кн.: Химико-термическая обработка сталей и сплавов. Л., Дом техники, 1961, с. 3-16.
23. Макквиллэн А.Д., Макквиллэн М.К. Титан (пер. с англ.). М.: Металлургия, 1958. 458 с.
24. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б., Полин И.В., др. Титан и его сплавы. Л. Судпромгиз, 1960. т. 1, 516 с.
25. Сидорин И.И. Титан и его сплавы. М.: НТО Машпром, 1959. 55 с.
26. В.В. Сутягин, С.А. Сайкин. Повышение ресурса концевых инструментов за счёт применения нанокompозитных PVD-покрытий при обработке титановых сплавов в авиастроении // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008, 5. С. 41-44.
27. Елисеев Ю.С., Б.П. Савушкин. Электроэрозсионная обработка изделий авиационнокосмической техники. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2010. 437 с.
28. Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Верхотуров А.Д. и др. Электроискровое легирование титана и его сплавов. Физико-технологические аспекты и возможности практического использования. Краткий обзор. Электронная обработка материалов. 2013, №5, с. 21-44.
29. Ляшенко Б.А., Соловьев Е.К., Мирненко В.И. и др. Оптимизация технологии нанесения покрытий по критериям прочности и износостойкости. Киев. Институт проблем прочности им. Г.С. Писаренко НАН Украины, 2010. 193 с.

ГЛАВА 2. Физические основы метода электроэрозионной обработки

2.1. Основные закономерности процесса ЭЭО

Предложенный русскими учёными Б.Р. и Н.И. Лазаренко метод ЭЭО значительно расширил возможности технологии обработки материалов и является во многих случаях единственно возможным, особенно при обработке тугоплавких соединений, "самсонидов" (как их называют по предложению академиков М.М. Ристича и П.С. Кислого).

ЭИЛ является разновидностью метода электроэрозионной обработки материалов, заключающегося в разрушении (эрозии) материалов электродов в результате действия импульсных электрических разрядов (искрового или дугового), возникающих между их рабочими поверхностями. В зависимости от физико-химических процессов, происходящих в приповерхностных слоях электродов и в межэлектродном промежутке, от режимов обработки, состава межэлектродной среды ЭЭО можно подразделить на два основных вида: электроэрозионная размерная обработка (ЭЭРО) и электроэрозионное упрочнение (ЭЭУ). В связи с тем, что при ЭЭУ используется, как правило, искровая форма разряда, этот метод известен в литературе и как метод электроискрового легирования (ЭИЛ).

При ЭЭРО основными процессами, происходящими в приповерхностных слоях электродов, являются их разрушение в жидкой диэлектрической среде. При этом продукты эрозии выносятся в межэлектродную среду, практически не закрепляясь на противоположном электроде, что позволяет производить размерную обработку материалов (формообразование) практически любых токопроводящих материалов, в том числе металлоподобных соединений - карбидов, боридов, нитридов и сплавов на их основе. При ЭИЛ основными процессами, происходящими в приповерхностных слоях электродов, являются процессы их разрушения и переноса части продуктов эрозии на противоположный электрод. Сущность метода состоит в том, что при искровом разряде в газовой среде происходит преимущественно эрозия материала анода и перенос продуктов эрозии на катод, на поверхности которого образуется слой изменённой структуры и состава как за счёт перемещения материала, так и действия импульсных тепловых и механических нагрузок, возникающих при ЭИЛ.

Изучение процесса ЭЭО осуществляют по двум наиболее известным методикам:

1. Исследование процесса при единичных разрядах (исследование параметров разряда, геометрических параметров лунок, структуры и состава материала в приповерхностных слоях лунок);
2. Исследование процесса при многократном воздействии искровых импульсов на поверхность электродов (интегральный эффект изменения массы и геометрических размеров электродов, изменения фазового и химического состава в приповерхностных слоях электродов, параметров разряда).

2.1.1. Действие единичных и многократных искровых импульсов

При ЭЭРО в результате действия одного электрического импульса между поверхностями электродов, находящимися на расстоянии ϵ_0 , в жидкой диэлектрической среде (рис. 2.1,а) в приповерхностных слоях анода и катода образуются лунки, геометрические размеры которых (D - диаметр, h - высота, V - объём лунки) зависят от энергии разряда и физико-химической природы материала электродов. Слои металлов, непосредственно прилегающих к поверхности лунок толщиной Δh_1 и Δh_2 (индекс "1" - для параметров лунок

анода; “2” - катода), имеют изменённую структуру и состав за счёт преимущественно термического воздействия искрового разряда. При использовании в качестве электродных материала одного и того же металла размеры лунок больше на аноде (D, h_1, V_1), чем на катоде (D, h_2, V_2).

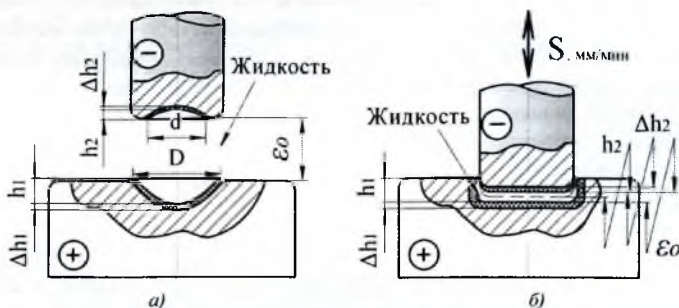


Рис. 2.1. Общая схема процесса ЭОД: единственный разряд (а), многократное воздействие искровых разрядов (б); ϵ_0 – межэлектродный промежуток; $h, \Delta h, d, D$ – геометрические параметры эрозии (анода и катода, индексы 1 и 2, соответственно); s – движение подачи

Геометрические размеры лунок в общем случае уменьшаются с повышением теплофизических констант материала электродов ($T_{пл}, T_{жп}$). Исследованиями [1-5] установлено, что лунки могут иметь следующие формы: 1 - кругового цилиндра; 2 - полуэллипсоида вращения; 3 - параболоида вращения; 4 - конуса; 5 - с наличием выступа в её центре. Лунки, как правило, обрамлены довольно чётким валиком. Влияние условий эвакуации расплава как на аноде, так и катоде оценивается показателем эффективности удаления металла ($\lambda_{эф}$). Как показано [3], $\lambda_{эф}$ выше для материала анода.

Реальный профиль единичной лунки имеет существенные отклонения от теоретической из-за наличия на боковых поверхностях и дне лунки застывших капель металла, количество которых зависит от материала обрабатываемой детали [6]. Объём лунки пропорционален глубине и квадрату диаметра лунки при воздействии искровых разрядов микросекундной длительности и определяется формулой [1]:

$$V = K_{\phi} \cdot D^2 \cdot h \cdot 10^{-9}, \text{ мм}^3, \quad (2.1)$$

где K_{ϕ} - коэффициент формы лунки, зависящей главным образом от физико-химических свойств материала; D - диаметр лунки на уровне исходной поверхности; h - глубина лунки на уровне исходной поверхности, мкм.

Диаметр и глубина лунки с энергией импульса связаны следующими зависимостями: $D = K_d \cdot E^{1/3}$, мкм; $D = K_h \cdot E^{1/3}$, мкм; где $K_d = (3,6 \dots 6)$ мкм/мкДж $^{1/3}$; $K_h = (0,4 \dots 0,75)$ мкм/мкДж $^{1/3}$. Следовательно:

$$V = K_{\phi} \cdot K_d^2 \cdot K_h \cdot E \cdot 10^{-9}, \text{ мм}^3. \quad (2.2)$$

В [52] установлено, что размер лунок наименьший среди ряда обрабатываемых материалов (Cu, Si, W, Ge, BK15, стали Н18НСТ, ХВГ) у W, что связано с высокими значениями температур плавления и испарения, а также меньшими значениями величины теплопроводности. Лунки на поверхности поликристаллического вольфрама имеют объём в 1,5 раза меньше, чем на меди. Интересно, что лунки на монокристаллическом вольфраме имеют значения D, h, V большие, чем эти значения лунки в поликристаллическом вольфраме. Лунки на кремнии отличаются большими значениями диаметра по сравнению с лунками на

меди, вольфраме и твёрдом сплаве, данные [2] показывают, что образование лунок осуществляется не только за счёт плавления и испарения материала, но и за счёт хрупкого разрушения материалов в зоне обработки.

Особый интерес представляет механизм выброса материала из лунки при действии единичного импульса. В [7] проведена оценка величины сил, под действием которых может происходить выброс расплавленного металла из лунки; такие силы могут быть вызваны потоками электронов и ионов. Давление, возникающее в результате действия ионов на катод, можно найти по формуле [8]

$$P_k = j_k \sqrt{\mu \cdot (2e \cdot U - 3K \cdot T_k) / A \cdot e^2} \quad (2.3)$$

где j_k - плотность катодного тока, A/m^2 ; e - заряд электрона, Кл; U - падение напряжения электрона перед соударением, В; K - постоянная Больцмана; T_k - температура кипения материала катода; μ - атомный вес металла, A - число Авогадро.

Для катода из стали $P_k = 0,16 \cdot 10^4$ Н/м² [17].

Давление электронов на анод:

$$P_a = j_a \sqrt{m_e \cdot (2e \cdot U_a - 3K \cdot T_k) / e^2} \quad (2.4)$$

где: m_e - масса электрона, кг; j_a - плотность анодного тока, A/m^2 ; U_a - анодное падение напряжения, В. Расчёт удельного давления электронов на анод показал, что $P_a = 0,0006 \cdot 10^4$ Н/м².

С другой стороны, расчёт давления необходимого для выброса жидкого металла из лунки показал сравнительно высокие значения давления:

$$P_{обл} = 294 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2.$$

Сравнивая значения P_a , P_k с $P_{обл}$, можно заключить, что необходимое давление для удаления материала из лунки на несколько порядков выше давления осуществляемого электронами и ионами на поверхности электродов. Несоответствие рассчитанных значений P_a , P_k с $P_{обл}$ связано, по нашему мнению, с тем, что модель, принятая авторами [7] для расчёта давлений, не учитывает взрывоподобный процесс выброса материала из лунки [9-11]. В работах [9-11] действие электрического импульса сравнивается с высокоскоростным ударом "пакета электронов" в металлическую поверхность твёрдого тела. В этом случае происходит действие, подобное взрыву, т.е. плавление поверхностных слоёв материала, воспринимающего удар, за счёт тепла торможения материальных частиц ("пакета электронов") с последующим выбросом ударной волной расплавленного и размягчённого материала в межэлектродный промежуток.

Несколько отличный механизм выброса материала при воздействии на его поверхность потока электронов приведён в [8].

На первом этапе разрушение материала носит скрытый характер, связанный с передачей электронами энергии веществу и развитием в зоне выделения энергии тепловых процессов, вызывающих эрозию материала. На второй стадии тепловые процессы переходят к взрывоподобному вскипанию, а в хрупких материалах - к развитию термических напряжений.

Масса удельного материала в результате действия одного импульса из анода $- \Delta_a$ и катода Δ_k соответствует объёму лунок в связи с незначительным переносом материала с противоположного электрода.

При многократном воздействии единичных импульсов между электродами, расстояние между рабочими поверхностями которых поддерживается равным ε_0 (рис. 2.1,б) в

приповерхностных слоях анода образуется полость глубиной h_1 , соответствующая форме рабочей поверхности катода, при этом линейный размер катода уменьшается на величину Δh за счёт эрозии его материала. Для поддержания заданного межэлектродного зазора ϵ_0 регулятор подачи автоматически изменяет положение одного из электродов. После обработки измеряют линейный износ электродов или изменение их массы (объёма) за определённое число импульсов (или определённое время обработки). В процессе многократного воздействия импульсов на поверхность электродов структура и химический состав их изменяются на глубину Δh_1 для анода и Δh_2 для катода. В [12] показано, что после искровой обработки сталей и жаропрочных сплавов, в керосине поверхностный слой электродов подвергается плавлению и диффузионному насыщению. Под оплавленным слоем находится зона структурных изменений в твёрдом материале - так называемая зона термического влияния (ЗТВ). Глубина $\Delta h_{1,2}$ определяется электрическими режимами обработки, исходной структурой металла, типом разовых превращений, протекающих в нём при нагреве. Отмечается [12], что наибольшую глубину имеет зона термического влияния при обработке закаленных углеродистых сталей. Легирование сталей карбидообразующими элементами уменьшает глубину зоны термического влияния. В материалах, испытывающих структурные превращения лишь при длительных выдержках в области высоких температур или не имеющих их совсем (1X18N9T и др.), ЗТВ отсутствует. В поверхностном слое при обработке на грубых режимах наблюдаются микротрещины, которые в некоторых случаях распространяются в глубь металла. В процессе ЭЭРО материал электрода-инструмента переносится на обрабатываемую поверхность. Так, в [13] показано, что при обработке стали У10 медными и алюминиевыми электродами-инструментами в поверхностном слое глубиной до 260-1000 мкм наблюдается присутствие Cu, Al со средним её содержанием 2...5 %. Однако при плотности тока менее 2-3 А/см² переноса материала электрода-инструмента на обрабатываемую поверхность не выявляется. В [14] показано, что в результате больших скоростей нагрева и охлаждения микрообъёмов металла поверхностный слой после ЭЭРО имеет мелкозернистую структуру и повышенную микротвёрдость. При этом поверхностный слой до ЗТВ имеет практически постоянный размер зерна. По мере повышения глубины ЗТВ размер зерна резко возрастает до размера зерна исходного материала. Твёрдость и износостойкость по глубине поверхностного слоя выражаются кривой с максимумом, т.е. максимальная твёрдость и износостойкость поверхности наблюдается на определённой его глубине.

Таким образом, в результате многократного воздействия единичных импульсов при ЭЭРО происходит эрозия материала электродов, т.е. удаление материала из зоны воздействия электрического разряда с образованием новой поверхности на электродах. Эта поверхность имеет изменённую шероховатость, структуру и в большинстве случаев изменён состав с повышенной твёрдостью и износостойкостью. Такую структуру мы называем "вторичной".

При ЭИЛ в результате действия одного электрического импульса в газовой среде на аноде и катоде образуются лунки (рис. 2.2,а). Однако образование лунок в газовой среде отличается от образования их в диэлектрической среде, особенно на поверхности катода. На катоде в общем случае образуется лунка, заполненная с различной степенью заполнения материалом катода или представляющая зону взаимной кристаллизации материала анода и катода. Размеры лунок при воздействии искрового разряда в газовой среде меньше размеров лунок при обработке в жидкой диэлектрической среде. В [15] отмечается, что при использовании в качестве анода и катода одноимённых металлов размеры лунки на аноде больше, чем на катоде.

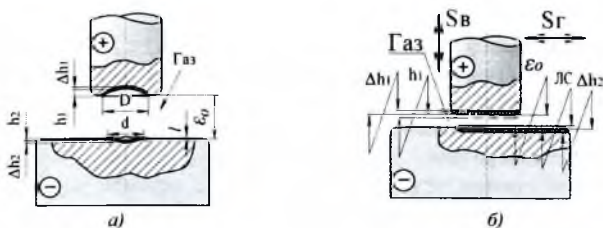


Рис. 2.2. Общая схема процесса ЭИЛ: единичный разряд (а), многократное воздействие искровых разрядов (б); ϵ_0 – межэлектродный промежуток; h , Δh , d , D – геометрические параметры эрозии анода и катода (1 и 2, соответственно); s – движение подачи (v – вертикальное, r – горизонтальное); ЛС – легированный слой

Однако при воздействии искрового разряда в газовой среде наблюдаются различия в формировании лунок в связи с более интенсивным переносом эродированного материала на противоположный электрод, особенно на катод. На катоде образуется лунка с различной степенью её заполнения образовавшимся композиционным материалом, являющимся результатом взаимодействия перенесённых материалов анода, межэлектродной среды, а также материала катода. Этот материал в отличие от остального материала имеет белый цвет и не поддаётся травлению травителями, предназначенными для основного материала. Слой металла толщиной Δh_2 , прилегающий непосредственно к белому слою – слой изменённой структуры и состава, так же как и слой, прилегающий к поверхности лунки на аноде толщиной Δh_1 (рис. 2.1.а). Перенос эродированного материала на противоположный электрод затрудняет измерение геометрических параметров лунок. Определённый в работе [16] размер лунок показал в общем случае их уменьшение (D , h) с повышением степени ковалентности межатомной связи обрабатываемого материала (табл. 2.1).

Наименьший объём наблюдается у наиболее тугоплавких металлов (Me), что согласуется с данными [2, 11]. В [16] показано, что формирование лунок на аноде и катоде осуществляется в разных условиях. На аноде область, пораженная отдельным каналом искры, значительно больше, чем на катоде. Предполагается, что на аноде давление падает значительно медленнее, чем на катоде. В связи с этим на аноде на первый план выступает плавление материала, а эффект “откола” играет второстепенную роль. Лунки на аноде чётко очерчены зоной оплавления, около них нет выплеснутого расплавленного металла. Как правило, оплавленная поверхность лунки не окислена. Профиль лунки на аноде представляет собой либо гладкую поверхность, либо поверхность с конусообразными возвышениями, выступающими даже над поверхностью нетронутого разрядом металла. Эти конусообразные образования в лунках представляют собой, по-видимому, сконденсировавшийся металл.

Таблица 2.1. Размеры лунок на поверхности переходник металлов при ЭИЛ ($I_{\text{эс}}=100$ А, $V = 46$ В, $C = 1100$ мкФ)

Параметры лунки	Ti	Zr	V	Nb	Cr	Mo	W	Fe	Co	Ni	Zn
Диаметр D_{max} , мм	1,00	0,80	0,69	0,80	0,70	0,70	0,80	1,30	1,30	1,50	1,70
Высота h , мм	0,16	0,20	0,15	0,14	0,14	0,10	0,09	0,20	0,21	0,22	0,20
Объем U , мм ³	47	55	29	36	25	35	21	133	133	200	292

На всех исследованных металлах (Ag, Al, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Zn, Mo, W, Pb, Sb, Sn) при различных режимах работы генератора (“ИГ-2”) на катоде получаются резко очерченные лунки, являющиеся как бы следствием механического разрушения поверхности. Профиль катодной лунки состоит из обрывистых террасообразных спусков вследствие явления “откола” частиц металла по плоскостям слоистости. Катодная лунка не носит следов явного оплавления, но, как правило, края её окаймлены таким венчиком оплавленного металла. Таким образом, в [16] показан различный характер формирования лунок на аноде и катоде при действии единичных искровых разрядов на воздухе. Это связывается с резким падением давления на катоде вследствие расширения, а затем охлаждения и частичной конденсации паров. Характер деформации на поверхности катода будет соответствовать деформации, возникающей под действием резко спадающего во времени импульса давления. В этом отношении возникает картина, аналогичная явлению “откола” при микровзрыве. Предполагается, что давление на аноде падает значительно медленнее, чем на катоде. В связи с этим превалирует плавление материала, а эффект “откола” играет второстепенную роль, что и приводит к образованию лунки, сечение которой представляет круг с осевой симметрией относительно оси. На аноде имеются также следы пластической деформации, оплавленной и примыкающей к ней зоны.

Авторы [16] не объясняют причину различного времени действия давления на аноде и катоде, что не позволяет создать основу для построения модели процесса ЭИЛ. На наш взгляд, причиной различных явлений на аноде и катоде является то, что на аноде выделяется на порядок больше энергии искрового разряда, чем на катоде. Это приводит к образованию на аноде лунки больших размеров и к меньшему влиянию термомеханических факторов.

Особый интерес представляет сопоставление объёма лунок при обработке на воздухе (применительно к ЭИЛ) и при обработке в жидкой среде (применительно к ЭЭРО), выполненное в [17]. Изучение закономерностей образования лунок позволило установить, что для всех сред и режимов обработки лунки имеют вид правильных окружностей с плоским дном и гладкой вогнутой поверхностью профиля. Лунки, полученные на воздухе, отличаются большей площадью, более плоским дном, наличием широкого валика с неровными краями, глубина лунок меньше, чем при обработке в жидкости. Следы воздействия разрядов в жидкости характеризуются несколько меньшим диаметром общего поражения; размеры лунок в случае использования керосина больше, чем в случае воды. Объём лунок, полученных на воздухе, как правило, меньше, чем при обработке в жидкости (рис. 2.3). Диаметр, глубина и объём лунок для одинаковых сред уменьшается в ряду металлов при переходе от Ti к Cr, от Zr к Mo, от Hf к W, затем увеличивается соответственно от Cr к Ni, от Mo к Pd, от W к Pt, закономерно уменьшаясь по группам металлов сверху вниз.

При воздействии на тугоплавкие металлы единичными разрядами различных энергий закономерности изменения параметров лунок аналогичны выше приведённым. И с увеличением энергии импульсов проявляются более чётко. Сравнение полученных характеристик (особенно объёма лунок) с теплофизическими контактами материала, а также проверка их соответствия “критериям” эрозивной стойкости не дало удовлетворительных корреляций, поскольку, очевидно, нет однозначной зависимости между этими величинами.

электрода, но и особенностью эродированного материала анода, который в максимальной степени переносится на поверхность катода с образованием легированного слоя высокой сплошности, низкой шероховатости и заданными физико-химическими свойствами.

Авторы метода ЭЭО первыми определили общие закономерности этого процесса обработки:

1. Наблюдается строгая зависимость между количеством затраченной энергии и количеством выброшенного из электродов материала (эрозией материала). Количество эродированного материала определяется соотношением:

$$M = K \cdot E \cdot N; \quad (2.5)$$

где: E - энергия импульса, N - число импульсов, K - коэффициент пропорциональности [11, 22, 24, 25].

2. При прочих равных условиях одно и то же количество электричества выбрасывает из электродов различное количество массы материала в зависимости от химического состава электродов [22, 24, 26]. Изменение параметров импульсов изменяет общее количество импульсов, выбрасываемых 1 см^2 вещества анода, но не изменяет порядка расположения металлов в ряду эрозионной стойкости [22, 26].

3. Все материалы по эрозионной стойкости располагаются в определённой последовательности [22, 25, 27-29]. Существует абсолютный ряд металлов по эрозионной стойкости, а также строгая зависимость между затраченной энергией и количеством эродированного материала, указывающая на возможность применения в этом случае классических законов Фарадея [11, 25].

4. Эрозия материала электродов происходит преимущественно в результате теплового действия искрового разряда [11, 23, 30]. В связи с этим, ряд авторов [22, 25] указывали на существование однозначной связи между эрозией электродов и теплофизическими константами их материала или их определённого сочетания (химического состава).

5. В электрической эрозии материала наблюдается эффект полярности - превышение эрозии одного электрода над другим [23, 24]. Количественным критерием полярности может служить величина относительной эрозии γ , определяемая по формуле:

$$\gamma = M_p / M_k; \quad (2.6)$$

где: $\gamma < 1$ - полярность положительна, если $\gamma > 1$ - полярность отрицательна.

6. Эрозия электродов в жидкой межэлектродной среде значительно больше (в 2 и более раз) эрозии в газовой среде.

Позже Б.Н. Золотых и другие исследователи уточнили и дополнили приведенные положения.

7. При электрической эрозии соблюдается правило аддитивности, т.е. эрозия электродов представляет простую сумму эрозионного эффекта единичных импульсов:

$$M = \sum_i \Delta m_i; \quad (2.7)$$

где: M - интегральная величина эрозии; Δm_i - величина эрозии за один импульс.

8. Эрозия материала электродов может осуществляться не только в паровой и жидких фазах, но и в твёрдой фазе. При прочих равных условиях доля хрупкого разрушения в электроэрозионном эффекте растёт с ростом модуля упругости и температуры (размягчения) материала электродов.

Вопрос о применимости перечисленных закономерностей к методу ЭИЛ не вызывал сомнений [25] и в литературе практически не обсуждался. Однако в [21] отмечается, что правило аддитивности для катода не соблюдается (зависимость привеса катода от времени

обработки), хотя для эрозии анода это правило строго соблюдается. Это указывает на сложность процесса формирования ЛС, являющегося основным при ЭИЛ.

В связи с этим можно предполагать о специфических закономерностях процесса ЭИЛ, отличающихся и дополняющих закономерности ЭЭО.

2.1.3. Модель процесса ЭИЛ Б.Р. и Н.И. Лазаренко

Физико-химической модели процесса ЭИЛ, описывающей основные процессы эрозии электродов, формирования слоя измененного состава, структуры и свойств на их поверхности в настоящее время не разработано. Это связано с недостаточной изученностью процесса эрозии, формирования ЛС, его свойств в зависимости от электрических параметров разряда, состава межэлектродной среды, физико-химической природы материала электродов. Первоначально при использовании метода ЭИЛ в практике потребовалась разработка “технологической” модели процесса, описывающей основные физико-химические процессы последовательно на различных его этапах. Наиболее полно “технологическая” модель изложена в работах основоположников метода [22, 31]. Сущность данной модели заключается в том, что при сближении электродов напряжённость электрического поля увеличивается. На некотором расстоянии между электродами она будет достаточна для возникновения искрового электрического разряда. Через возникший канал сквозной проводимости пучок электронов фокусируется и ударяется в твёрдую металлическую поверхность анода (рис. 2.4,а).

Энергия движения остановленных электронов выделяется в поверхностных слоях анода. В связи с тем, что в данный момент система броском освобождает накопленную энергию, плотность тока значительно превосходит критические значения. В результате этого воздействия от анода отделяется капля расплавленного металла, которая движется к аноду (рис. 2.4,б), опережая движущийся анод.

В процессе отделения от анода летящая капля успевает нагреться до высокой температуры, закипает и “взрывается”. Цепь тока прерывается, сжимающие усилия электромагнитного поля исчезают и поэтому образовавшиеся частицы летят широким фронтом (рис. 2.4,в).

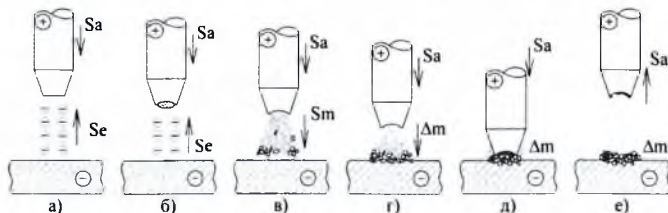


Рис. 2.4. Схема процесса ЭИЛ: а - образование канала сквозной проводимости; б - образование капли расплавленного металла; в - взрыв расплавленной капли металла; г - прилипание и внедрение частиц на поверхности катода; д - “проковывание” покрытия; е - движение анода от поверхности катода

Так как перегретые капля и частицы находятся в соприкосновении с газом, то по составу и свойствам они могут отличаться от исходного материала анода. Расплавленные частицы, достигнув катода, свариваются с ним и частично внедряются в его поверхность (рис. 2.4,г).

Процесс на этом не заканчивается, поскольку вслед за частицами движется электрод, включённый в электрическую схему, уже успевшую вновь накопить энергию. Через раскалённые частицы, лежащие на катоде, проходит второй импульс тока, сопровождающийся механическим ударом движущейся массы анода.

На следующем этапе процесса при механическом контакте электродов частицы свариваются между собой с прогревом такого слоя поверхности катода, на котором они расположены. При этом помимо диффузии перенесённых частиц в толщину катода под действием электрического тока, происходят химические реакции между этими частицами и материалом катода. Механический удар по раскалённой массе материалов "проковывает" полученное покрытие (рис. 2.4,д), чем значительно увеличивает его однородность и пластичность. Далее анод движется вверх, а на поверхности катода остаётся прочно соединённый с ним слой материала анода (рис. 2.4,е).

Позже [32] Н.И. Лазаренко дополнила рассмотренную модель механизма процесса перенесения материала с анода на катод. Он показал, что в результате протекания единичного искрового разряда в точках соприкосновения канала разряда с поверхностью электродов образуются лунки с краями, несколько приподнятыми над первоначальной поверхностью металла. При многократном воздействии электрических импульсов в одну точку на катоде образуется не слой перенесённого металла, а сильно увеличенная в размерах лунка (рис. 2.5). В связи с этим предлагается для получения легированных поверхностей с минимальной шероховатостью перемещать электрод относительно точки приложения предыдущего импульса на величину меньшую, чем диаметр лунки, образованной единичным электрическим импульсом. В этом случае каждый последующий разряд будет протекать через наиболее выступающую часть поверхности (валик лунки), т.е. край лунки, образованной предыдущим разрядом. При этом часть металла с края лунки переместится к её центру. Одновременно образуется новая лунка, центр которой будет уже на месте края предыдущей лунки. Таким образом, на катоде одновременно с образованием слоя металла, перенесённого искровым разрядом из анода, будет происходить перемещение расплавленных и размягчённых зон материала обоих электродов, перемещение и взаимное проникновение их друг в друга. Отмечается, что размер лунки зависит от электроэрозионной, устойчивости материала электродов и энергии электрического импульса.

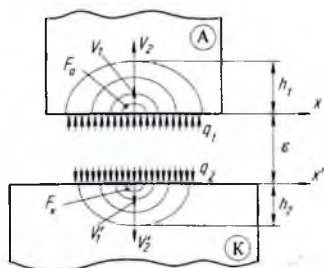


Рис. 2.5 Общая схема воздействия тепловых потоков на электроды (А,К - анод, катод, соответственно) при искровом разряде: V_1, V_1' - скорость фронта испарения на аноде и катоде, соответственно; V_2, V_2' - скорость фронта плавления на аноде и катоде, соответственно; h_1, h_2 - глубина лунки на аноде и катоде после воздействия искрового разряда; q_1, q_2 - мощность тепловых потоков, действующих на анод и катод; ϵ - межэлектродный зазор

Существенным дополнением к модели Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко могут служить данные по динамике импульсного искрового разряда в условиях ЭИЛ [33, 34]. Использовался генератор единичных импульсов ЭВ-45 и методика скоростной фоторегистрации быстропротекающих процессов. Показано, что размеры, конфигурация и структура плазменного облака, создаваемого разрядом, изменяется в зависимости от межэлектродного расстояния, времени развития разряда, а также материала электрода. Начиная с промежутков $0,2 \cdot 10^{-3}$ м и более после пробоя на катоде возникают пятна первого рода, область которых расширяется со скоростью $10\text{--}20^2$ м/с. Затем в центре существования пятен первого рода возникают пятна второго рода, производящие значительно большую эрозию, распространяющуюся со скоростью $0,1\text{--}1,0$ м/с.

Модель процесса ЭИЛ, предложенная создателями метода, сыграла большую роль в практическом освоении на начальном этапе его развития. Однако расширение областей применения ЭИЛ, появление новых его видов и углубление физических представлений о механизме явлений, протекающих на рабочей поверхности электродов, требуют развития модели с целью разработки научных принципов создания и выбора электродных материалов, оптимизации технологических режимов обработки.

Существующая модель процесса базируется на данных, полученных на ограниченном числе объектов, в узком диапазоне технологических режимов обработки, в отсутствии диагностики плазмы в канале искры, без учёта роли микро-, макроструктуры поверхностных слоёв электродов и физико-химической природы материалов в кинетике формирования легированного слоя. Её основными моментами являются: эродирование материала анода только в жидкой фазе, диффузионное взаимодействие материалов электродов и "проковывание" легированного слоя в процессе обработки.

Предполагается, что перенос вещества с анода на катод осуществляется в жидкой фазе и происходит до контакта электродов. При контакте электродов покрытие уплотняется, после чего цикл легирования заканчивается, и анод возвращается в исходное положение. Отдельные моменты этой модели требуют ряда уточнений и дополнений.

Следует отметить, что в [21] справедливо отмечалось отсутствие физико-математического осмысления (обобщения) основных процессов, протекающих при ЭИЛ. Это касается, прежде всего, теплофизических, термомеханических, гидро-, газодинамических процессов, определяющих эрозию материалов электродов и формирование ВС ("вторичных структур") на их поверхности. Они обусловлены физико-химическими процессами, происходящими в промежутке и приповерхностных слоях электродов.

Следовательно, для описания физико-химических основ метода ЭИЛ необходимо рассмотреть два основных вопроса:

1. Закономерности эрозии материала электродов.
2. Закономерности формирования вторичных структур (ВС) на поверхности электродов.

В литературе имеются отдельные, противоречивые сведения о влиянии процесса эрозии на формирование ЛС. Так, в [21] подчеркивается независимость процессов, происходящих на аноде и катоде при ЭИЛ, с другой стороны, в [35, 36] сделана попытка установления закономерностей между эрозией материала анода, состоянием поверхности катода и формированием ЛС. В связи с этим представляется целесообразным вначале рассмотреть отдельно вопросы эрозии материала электродов и формирования ЛС, с последующим установлением взаимосвязи между ними. Систематических данных по этим вопросам, определяющим процесс ЭИЛ, в литературе не имеется. Наиболее полно рассмотрен первый вопрос применительно к ЭЭРО Б.Н. Золотых, который предложил модель процесса эрозии

материала электродов в жидкой диэлектрической среде [11, 23]. Большинство исследователей метода ЭИЛ считают, что закономерности эрозии электродов при ЭИЛ сходны с таковыми при ЭЭРО, хотя состав межэлектродной среды, электрические параметры разряда существенно изменяют условия протекания основных физико-химических процессов в приповерхностных слоях электродов. В этой связи представляют интерес описания процесса взаимодействия высококонцентрированных потоков энергии с веществом.

2.2. Эрозия материала электродов

2.2.1. Общие положения

Напряжение холостого хода ($U_{\text{хх}}$) на накопительных конденсаторах различных электроискровых установок может изменяться от 12 до 500 В.

В связи с этим в зависимости от величины использованного $U_{\text{хх}}$ и относительного перемещения электродов возможны основные схемы начала искрового разряда при ЭИЛ (рис. 2.5).

1. Анод поддерживается на расстоянии $\epsilon_0 = \text{const}$ от поверхности катода следящей системой. Возникновение разряда осуществляется при $U \sim 100-200$ В [37] в результате автоэлектронной эмиссии при малых значениях МЭП. Для накопления электронами энергии, достаточной для ионизации атомов межэлектродной среды, необходимы пробеги под действие поля в 10^2-10^3 атомных расстояний, что составляет около 10^{-4} мм.

При $\epsilon_0 \leq 10^{-3}-10^{-5}$ мм инициирование низковольтного разряда может обуславливаться:

А). Контактным механизмом с последующим взрывообразным расплавлением и испарением контактных участков на поверхности электродов и возбуждением разряда в парах материала электродов.

Б). Образованием в МЭП под непосредственным действием автоэлектронного тока большой плотности высокотемпературной парообразной среды из материала электродов.

Следует отметить, что анализ процесса пробоя и развития искрового разряда связан с большими трудностями, чем в случае высоковольтного пробоя, так как получение экспериментальных зависимостей (связи с физико-химической природой материала электродов, размерами МЭП, шероховатостью поверхности и т.д.) исключительно трудно, а в ряде случаев невозможно.

Даже применение ультрамикрометров и электронного микроскопа не всегда позволяет надёжно контролировать величину межэлектродного зазора, на котором обычно наблюдается пробой при $U \leq 200 \dots 300$ В [38].

Ряд исследователей наблюдали возникновение искрового разряда при $U \leq 100-200$ В [25, 38]. Этому могут способствовать частицы, содержащиеся в газах в виде аэрозолей, так и частицы, находящиеся на поверхности электродов. Эти частицы, ориентируясь в межэлектродном промежутке под действием электрического поля, могут существенно изменить МЭП.

Втягивание под действием электрического поля посторонних частиц из окружающей среды в МЭП или перемещения частиц, находящихся на поверхности электродов (“вытягивания” из тела электродов “мостиков” и “усов”) под действием электрического поля, возможно при ЭИЛ числе импульсов $n > 1$.

В случае искрового разряда между электродами с фиксированным зазором величина энергии, выделяющаяся в МЭП за импульс, определяется выражением:

$$E_U = \int_0^{t_0} U(t) \cdot J(t) dt; \quad (2.8)$$

где: $U(t)$, $J(t)$ - соответственно напряжение и ток в импульсе.

$$E_U = E_c + E_{\Sigma}; \quad (2.9)$$

где: E_c , E_{Σ} - энергия, рассеиваемая в столбе разряда и энергия, передаваемая поверхности электродов, соответственно.

Б.Н. Золотых [39] оценил процесс передачи энергии электродам и выделил четыре основные составляющие, участвующие в обмене энергии между ними:

1. Бомбардировка поверхности анода электронами и катода ионами под действием поля в приэлектродных областях;
2. Излучение столба электрического разряда;
3. Термическая газокинетическая бомбардировка частицами, находящимися в канале разряда;
4. Факелы паров, возникающих на аноде и катоде при малых МЭП.

Отмечается, что факелы паров с анода и катода существенно различаются как по скорости движения, так и по структуре. В этом случае отсутствует физический контакт электродов и эрозия электродов происходит за счёт тепловых процессов и электродинамических сил. Б.Н. Золотых [23, 30, 39, 40] считает, что после формирования канала разряда процесс передачи энергии E электродом осуществляется за счёт бомбардировки заряженными частицами анода - электронами E_a^e и катода - ионами W_k^i ; термической газокинетической бомбардировки частицами, составляющими канал разряда (E_a^t , E_k^t); торможения факелов паров, поступающих на анод и катод с противоположных электродов (E_a^f , E_k^f); теплового излучения (E_a^m , E_k^m); действия объёмного источника тепла (E_a^{ob} , E_k^{ob}).

Общая энергия, поступающая отдельно на анод E_a и катод E_k , может быть записана следующим образом:

$$E_a = E_a^e + E_a^t + E_a^m + E_a^f + E_a^{ob}, \quad (2.10)$$

$$E_k = E_k^e + E_k^t + E_k^m + E_k^f + E_k^{ob}, \quad (2.11)$$

Однако в приведённых соотношениях нет учёта влияния удара твёрдых и жидких частиц - механического действия жидких и твёрдых частиц [41], $E_{a,k}^k$, то есть:

$$E_a = E_a^e + E_a^t + E_a^m + E_a^f + E_a^{ob} + E_a^k, \quad (2.12)$$

$$E_k = E_k^e + E_k^t + E_k^m + E_k^f + E_k^{ob} + E_k^k, \quad (2.13)$$

Приведённые соотношения справедливы при: $\epsilon = \epsilon_0 \cdot a$.

В случае $\epsilon \neq a$: $a \geq \epsilon \geq 0$.

Рассмотрим начало разряда при вибрации электрода и физическим его контактом с обрабатываемой поверхностью

В процессе ЭИЛ один из электродов совершает возвратно-поступательные движения относительно поверхности катода с частотой f (рис. 2.6,в). Если $U \geq 100 \dots 200$ В, то искровой разряд происходит от физического контакта электродов и описанный выше случай в этом процессе имеет место. Однако в процессе развития искрового разряда отмечается также физический контакт электродов и взаимодействие материалов электродов в определённых точках поверхности с образованием "мостиков" S_m (рис. 2.6). В местах S_m , в зависимости от плотности тока, может происходить, в большинстве случаев, разогрев, расплавление или взрыв мостика.

Следовательно, общая энергия, поступающая на анод и катод, может быть записана:

$$E'_a = E_a + E_a^{Дж}; \quad (2.14)$$

$$E'_k = E_k + E_k^{Дж}; \quad (2.15)$$

где: $E_a^{Дж}$, $E_k^{Дж}$ - энергия, поступающая на анод и катод за счёт действия эффекта Джоуля-Ленца при "физическом" контакте электродов.

При разогреве, расплавлении мест контакта поверхностей электродов происходит перенос материала электродов за счёт действия ряда эффектов:

А). Эффект Томсона. Связан с переносом тепла положительными носителями электрического тока из нагретой области в холодную. При положительном эффекте Томсона ($\sigma_T > 0$) наиболее нагретая часть мостика сечения Q_0 в середине смещается по направлению тока в сечении Q_0' и за счёт тепловой асимметрии преобладает перенос с катода на анод [42]. В этом случае к правой части выражения Лоренца добавляется член, знак которого зависит от направления тока. Объём перенесённого вещества при смещении сечения Q_0 на Δx можно рассчитать по формуле:

$$\Delta V_T = B_1 \cdot \sigma_T / U_m^2; \quad (2.16)$$

где: B_1 - постоянная величина; U_m - напряжение на мостике. Направление переноса определяется знаком коэффициента σ , и полярностью электродов.

Б). Эффект Пельтье. Проявляется на границе между жидкой и твёрдой фазами одного и того же или близкого состава и может вызвать смещение самого нагретого сечения в контактом мостике.

Объём перенесённого вещества в результате действия эффекта Пельтье при смещении Q_0 на Δx определяется формулой:

$$\Delta V_n = B_2 \cdot \Pi \cdot J^3 / T^2; \quad (2.17)$$

где: B_2 - теплофизическая постоянная материалов; T - наибольшая температура сечения; Π - коэффициент Пельтье.

Существенное значение при контактно-искровом переносе вещества имеет проявление эффекта Пельтье при двух электродах разнородного состава благодаря как возможному усилению смещения сечения с максимальной температурой в жидком мостике, так и увеличению или уменьшению тепла, выделяемого в зоне контакта Q твёрдых материалов (рис. 2.6). Последнее обстоятельство усиливает или снижает электрическую эрозию и массоперенос, особенно в условиях образования на поверхности электродов тонких неметаллических плёнок.

В). В случае эффекта Колера перенос вещества осуществляется всегда с анода на катод, так как зона нагрева продвигается в глубь материала анода до сечения Q_1 и мостик образуется за счёт материала анода.

Объём перенесённого вещества в соответствии с эффектом Колера определяется по формуле:

$$\Delta V_k = B_3 \cdot J^2 / U_m^2; \quad (2.18)$$

где: B_3 - теплофизическая постоянная материала.

Г). В связи с тем, что при ЭИЛ температура приповерхностных слоёв анода выше температуры слоёв катода, поверхность Q будет сдвинута к аноду в процессе действия эффектов Томсона и Пельтье, и, в этом случае, количество перенесённого вещества с анода на катод будет определяться:

$$\begin{aligned} -m'a = m'k &= B_1 \cdot \sigma_T \cdot J^2 / U_m^2 + B_2 \cdot \Pi \cdot J^3 / T^2 + B_3 \cdot J^2 / U_m^2 = \\ &= J^2 (B_1 \cdot \sigma_T / U_m^2 + B_2 \cdot \Pi / T^2 + B_3 / U_m^2). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Общее количество эродированного вещества за один импульс при возвратно-поступательном движения электрода (анода) определяется:

$$\Delta'_a = \Delta_a + J^2 (B_1 \cdot \sigma_r J / U_m^2 + B_2 \cdot \Pi / J T^2 + B_3 / U_m^2); \quad (2.20)$$

переноса вещества на катод:

$$\Delta'_k = \Delta_k + J^2 (B_1 \cdot \sigma_r J / U_m^2 + B_2 \cdot \Pi / J T^2 + B_3 / U_m^2); \quad (2.21)$$

где: Δ_a , Δ_k - эрозия и изменение массы катода за один импульс в результате автоэлектронной эмиссии (за время электрического пробоя МЭП и до физического контакта электрода).

Начало разряда при "физическом" контакте электродов. В процессе ЭИЛ происходит физический контакт электродов (рис. 2.6, в). В этом случае при высокой плотности тока $J > J_{кр}$ наблюдается взрыв мостика и образование канала сквозной проводимости, эрозия материала анода и перенос вещества на катод. При недостаточной плотности тока $J < J_{кр}$ происходит разогрев мест контактов и перенос вещества за счёт эффектов Томсона, Пельтье, Колера.

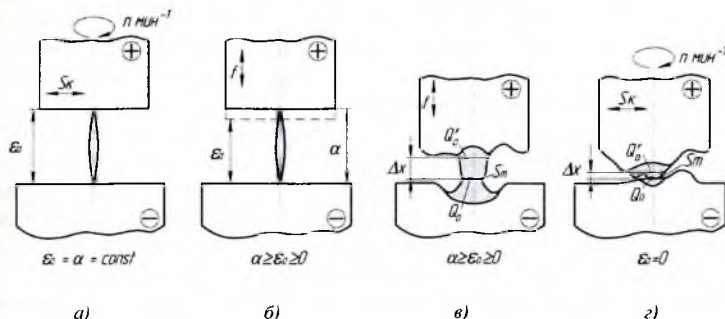


Рис. 2.6. Основные схемы начала искрового разряда при ЭИЛ контактными электродами: а, г - с постоянным МЭП (без вибрации электродов), б, в - при изменяющемся МЭП (при вибрации электродов), ф). S_m - поверхность мест контакта электродов; Q_0 , Q_0' - сечение мостика с наибольшей температурой; S_k - поперечная подача электрода.

Д). В этом случае будут наблюдаться те же явления, что при контакте электродов с вибрацией электродов. Однако на перенос материала электродов и формирование поверхности в данном случае будет оказывать эффект Аскинази [43] - электромеханического сплаживания.

Имеются особенности эрозии от механического действия твёрдых и жидких частиц пластичных и хрупких материалов.

Е). Эрозия пластичных материалов. Первое рассмотрение пластических процессов эрозии основывалось на модели микромеханической обработки [41]. При этом потери объёма материала определяются следующим образом:

$$m = (m \cdot V_0^3 / \sigma_r \cdot k \cdot d) q(\alpha); \quad (2.22)$$

где: m - масса частицы, V_0 - скорость удара, k - отношение вертикальной составляющей силы взаимодействия частицы к горизонтальной составляющей, d - глубина среза, $q(\alpha)$ - функция, характеризующая влияние угла падения α .

Этот подход оказался весьма успешным для объяснения многих особенностей эрозии под действием твёрдых частиц. Однако при углах падения, близких к $\alpha = 90^\circ$, возникают количественные несоответствия.

Разработанный механизм эрозии под действием одиночных частиц [54] и описание деформации и наблюдаемого влияния механической обработки позволил установить выражение потной массы, отличное от приведённого выше:

$$m = k \cdot d^3 \cdot V_0^3 \cdot \rho^{3/2} \cdot H^{3/2}; \quad (2.23)$$

где: d - диаметр сферической частицы, ρ - плотность материала частицы и H - твёрдость материала по Виккерсу.

Ж). Эрозия хрупких материалов. В модели, предложенной Шелдоном и Фини [54], предполагается, что эрозия происходит в результате возникновения контактных напряжений Герца во время удара. Эти напряжения, вызывают рост трещин, которые образуются от дефектов, имеющихся в поверхности преград, при этом эрозия электродов определяется как:

$$m = k_1 \cdot r^a \cdot V_0^b; \quad (2.24)$$

где: r - размер частиц, V_0 - скорость частицы; a и b - задаются в виде:

$a = 3(m - 0,67)/(m - 2)$ для круглых частиц; $a = 3,6(m - 0,67)/(m - 2)$ для угловых частиц; $b = 2,4(m - 0,67)/(m - 2)$ для частиц любой формы.

При ЭИЛ эрозионное разрушение возможно также при высокоскоростном ударе жидких частиц. Предпринимались многочисленные попытки найти общую зависимость между скоростью удара и эрозионным разрушением, однако не получено такого соотношения.

Предложено [38] приближённое соотношение:

$$m \sim (V - V_c)^2; \quad (2.25)$$

где V_c - постоянная, равная 125 м/с.

2.2.2. Модель механизма ЭЭО под действием импульсного разряда в жидкой диэлектрической среде

Б.Н. Золотых [23, 30] были впервые поставлены задачи по изучению электрических характеристик импульсного разряда в условиях электроискровой обработки, в частности, исследование распределения потенциала в искровом промежутке, а также связей величины эрозии с параметрами импульса и теплофизическими константами материала. Кроме того, изучалась динамика процесса эрозии от единичного импульса и процессов, протекающих в искровом промежутке и на электродах, а также процессов, протекающих в поверхностных слоях электродов.

Анализ и обобщение экспериментальных и теоретических данных об электрических, тепловых, гидро-, газодинамических и термомеханических процессах позволило Б.Н. Золотых предложить следующую модель механизма электрической эрозии.

После пробоя межэлектродного промежутка на поверхности электродов под воздействием потоков электронов на анод и ионов на катод, возникают плоские, локализованные на небольших участках их поверхностей источники тепла. Под действием этих процессов металл на поверхности электрода плавится и частично испаряется, в результате чего на поверхности электрода к концу импульса образуется лунка, в значительной части заполненная расплавленным и перегретым металлом. Такая картина наблюдается при относительно небольших удельных мощностях источника тепла $10^4 \dots 10^5$ Вт/см² и длительностях импульсов $10^1 \dots 10^3$ с. При этом из лунки удаляется не более 15...40 % металла.

При больших значениях удельной мощности ($>10^6$ Вт/см²), т.е. при импульсах $t < 1 < 10^{-6}$ с, доля испарения может составить до 80 % металла, подвергшегося нагреву до высоких температур за счёт плоского источника тепла. Делается вывод, что металл удаляется из лунки за счёт испарения. Однако отмечается, что при определённых условиях количество металла, удаляемого с поверхности, существенно (на порядок) превосходит то, которое могло быть удалено испарением.

Б.Н. Золотых связывает дополнительный выброс материала за счёт образования и развития газового пузыря в зоне, окружающей канал разряда. Адиабатическое расширение газового пузыря и конденсация паров приводят к резкому падению давления в газовом пузыре, и оно падает ниже атмосферного. В результате расплавленный и перегретый металл, содержащийся в лунке, вскипает во всём объёме и выбрасывается из лунки в виде мелких капель и некоторого количества паров.

Таким образом, силы выбрасывающие металл из лунки, обязаны своим происхождением гидро- и газодинамическим процессам, протекающим в межэлектродном зазоре и в приповерхностных слоях электродов.

Кроме того, показано, что реактивное давление на дно лунки на несколько порядков превышает силы тяжести, действующие на тонкий слой на дне лунки и силы поверхностного натяжения жидкого металла.

Утверждается, что гидродинамический механизм выброса жидкого металла с поверхности электродов является основным для металлов и сплавов с обычными пластическими и прочностными свойствами и действует при длительностях импульса более, чем 10^{-6} с. Для тугоплавких материалов с низким пределом прочности удаление металла из зоны воздействия импульса может происходить в твёрдой фазе за счёт хрупкого разрушения поверхностных слоёв под действием термических напряжений. Для существенно гетерогенных по теплофизическим и механическим свойствам материалов могут оказаться действующими одновременно и гидродинамический выброс и хрупкое разрушение. В реальных условиях электроискровой обработки ($10^3 \dots 10^5$ Дж/с) роль факелов сводится главным образом к передаче некоторого количества тепла противоположному электроду или переносу некоторого количества материала с одного электрода на противоположный.

2.2.3. Теплофизические процессы в приповерхностных слоях электродов

Одним из основных результатов воздействия на материалы концентрированных потоков энергии, к числу которых относятся электронный и ионный потоки при искровом разряде, является изменение температуры в отдельных точках объёмов приповерхностных слоёв электродов. Расчёты изменения температуры от времени воздействия разряда, его мощности, позволяют определить характер эрозии электродов, процесс образования вторичных структур в их приповерхностных слоях, взаимодействие материалов электродов. Следовательно, определение основных характеристик температурного поля в материале в процессе нагрева и охлаждения позволяют прогнозировать значения эрозии материала электродов, состав продуктов эрозии, состав вещества приповерхностных слоев, их фазовое и структурное состояние, следовательно, наиболее эффективные технологические режимы упрочнения и электродные материалы. В процессе воздействия искрового разряда на поверхности электродов возникают плоские и объёмные источники тепла, приводящие к испарению, плавлению и механическому разрушению материала.

Рассмотрим следующую модельную задачу (рис. 2.5). Между рабочими поверхностями электродов (анода - А и катода - К) генерируется искровой разряд. Определение изотермических поверхностей F_a , F_k , сводится к задаче отыскания нестационарного температурного поля в области, ограниченной двумя параллельными плоскостями ($Z_a=0$; $Z_k=\epsilon$), между которыми, перпендикулярно к ним, расположен мгновенный источник тепла. В результате действия искрового разряда на поверхность анода $x=0$ (рис. 2.5), занимающего полупространство $x>0$ поглощается тепловой поток плотностью q_1 ; на поверхность катода

$x=-\varepsilon$ поглощается тепловой поток q_2 . В литературе не имеется сведений о соотношении значений тепловых потоков q_1 и q_2 . Однако на основании [17, 19, 24, 26, 44] можно однозначно определить, что $q_1 > q_2$. Тепловой поток от бомбардировки поверхности электродов может быть выражен (для ЭРО) следующими формулами [45]. Тепловой поток на анод:

$$q_1^a = i_A(t) \cdot (V_A + \varphi_0) \cdot t_a; \quad (2.26)$$

тепловой поток на катод:

$$q_2^k = i_k(t) [\zeta (a \cdot U_k + U_a - \varphi_0) - (1 - \zeta) \varphi_1] \cdot t_a; \quad (2.27)$$

где: где φ_0 – работа выхода электрона; φ_1 – эффективная работа выхода электронов в присутствии ускоряющего напряжения; a – коэффициент accommodation; U_a , U_k – приэлектродные падения напряжения; ζ – вероятность освобождения с катода электрона при ударе одного иона.

При расчётах q_1^a , q_2^k принималось, что $U_a = U_k \approx 15-20$ В. В [45] показано, что при пробое твёрдых тел импульсными разрядами $q_1^a/q_2^k \approx 40$, что согласуется с данными [46]. Исследования по определению массы материала электродов, перенесённой с анода на катод и материала катода, перенесённого на анод показали, что $q_1^a/q_2^k \approx 0,1$. Т.е. $q_1^a \approx 0,9 q_{\text{эф}}$, где $q_{\text{эф}}$ – полная мощность искрового разряда.

Вследствие воздействия тепловых потоков поверхности раздела паровой и жидкой фаз будут перемещаться со скоростью V_1 (V_1 – на катоде), жидкой и твёрдой – со скоростью V_2 (V_2 – на аноде).

Рассмотрим упрощённую задачу теплопроводности в системе координат, связанной с движущейся границей между паровой и твёрдой фазами, без учёта образования жидкой фазы. Такая задача имеет место при расчёте теплового поля на аноде (катоде) при ЭИЛ карбидами, боридами, нитридами, которые сублимируют при температуре выше критической ($T > T_K$). В этом случае граница раздела фаз перемещается со скоростью V_3 (для анода) и V_3^1 (для катода) и уравнение теплопроводности имеет вид для анода:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= V_3 \frac{\partial T}{\partial x_1} + a_A \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \\ - \chi_A \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= q_1 - \rho_A V_3 \Delta H, T(\infty, t) = 0 \end{aligned} \right\}; \quad (2.28)$$

для катода:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= V_3^1 \frac{\partial T}{\partial x_K} + a_K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \\ - \chi_K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= q_2 - \rho_K V_3^1 \Delta H_K, T(\infty, t) = 0 \end{aligned} \right\}; \quad (2.29)$$

где: $x_A = x - V_3 t$; $x_K^1 = x - (V_3^1 t)$; ΔH_A , ΔH_K – разность энтальпий твёрдой и жидкой фаз для анода и катода; a_A , a_K – коэффициенты теплопроводности материала анода и катода; χ_A , χ_K – теплопроводность материала анода и катода, соответственно.

Предполагая процесс стационарным (в движущейся системе координат), запишем решение краевой задачи (2.28) в виде:

$$T(x, t) = T_0 \exp\left\{-\frac{V(x - Vt)}{a}\right\}; \quad (2.30)$$

где: $T_0 = (q - \rho \cdot V \cdot \Delta H) / V \cdot c$; $T_0^A = (q_1 - \rho_A \cdot V_3 \cdot \Delta H_A) / V_3 \cdot C_A \cdot \rho_A$; (2.31)

$T_0^K = (q_2 - \rho_K \cdot V_3^1 \cdot \Delta H_K) / V_3^1 \cdot C_K \cdot \rho_K$. (2.32)

Из (2.33) скорость движения фазовой границы равна:

$$V_1 = \frac{q_1}{\rho_A (\lambda_A + 5/2 \cdot R \cdot T_0^A / A_A)}; \quad (2.33)$$

$$V_3 = \frac{q_2}{\rho_K (\lambda_K + 5/2 \cdot R \cdot T_0^K / A_K)}; \quad (2.34)$$

Стационарному движению границы между твёрдой и газообразной фазой предшествует переходный режим, соответствующий нагреванию поверхности металла до комнатной температуры до T_0 и ускорению движения границы до V . Переходный процесс сопровождается перераспределением поглощенной энергии: если при неподвижной границе вся энергия отводится внутрь металла теплопроводностью, то при стационарном движении роль теплопроводности оказывается второстепенной и основная часть энергии (поглощенной) расходуется на испарение металла. Время установления стационарного теплового потока зависит от плотности поглощенного потока.

В стационарном режиме перед фронтом испарения образуется прогретый слой металла толщиной $\sim a/V$. Поскольку в начальный момент (Δt) такого прогретого слоя нет, то время установления стационарного режима должно по порядку величины совпадать со временем образования прогретого слоя на фазовой границе, т.е.:

$$\Delta t = a/V^2. \quad (2.35)$$

Однако для ЭИЛ металлами данное решение имеет ограниченное применение. Это связано с тем, что нестационарный процесс распространения тепла от плоского, ограниченных размеров, кратковременно действующего источника обеспечивает плавление и частичное испарение металла на поверхности электродов. Предельное количество металла, удаляемого под действием импульса, определяется объемом расплавленного металла; предельная толщина белого слоя определяется объемом расплавленного на поверхности катода металла.

Анализ тепловых процессов на электродах проведён на основе решения двух тепловых задач: о температурном поле плоского источника тепла и о перемещении границы плавления.

В первом случае рассматривается круговой источник тепла, действующий на адиабатической границе полуограниченного тела. Изменение теплового потока по диаметру аппроксимировалось функцией типа гауссовского нормального распределения. Время действия источника принималось равным длительности импульса. Для построения решения тепловой задачи был использован разработанный Н.Н. Рыкалиным принцип суперпозиции действия мгновенных точечных источников тепла.

Уравнение, описывающее температурное поле источника, действующего в течение времени $t = t_0$, имеет вид:

$$\frac{8q_{\text{эф}} \cdot \alpha \cdot \kappa}{c \cdot \rho (4\chi\alpha)^{3/2}} \left[\int_0^t \frac{e^{-\left(\frac{K^2 r^2}{4\alpha K t+1} + \frac{z^2}{4\alpha \tau}\right)}}{\sqrt{t \cdot (4\alpha \cdot K \cdot t + 1)}} dt - \int_{t_0}^t \frac{e^{-\left(\frac{K^2 r^2}{4\alpha K t+1} + \frac{K^2}{4\alpha \tau}\right)}}{\sqrt{t \cdot (4\alpha \cdot K \cdot t + 1)}} dt \right]; \quad (2.36)$$

где: $q_{\text{эф}}$ - эффективное (по времени) значение интенсивности источника тепла; α - коэффициент теплопроводности; K - коэффициент, характеризующий остроту кривой распределения теплового потока по радиусу источника; t - время.

Из физического смысла задачи следует, что второй интеграл, входящий в (2.36), отличен от нуля при $t > t_0$.

Это решение позволило установить связь радиуса и глубины лунки, образующейся после единичного импульса с заданной величиной K и t_0 .

Для более точных расчётов максимальной глубины проплавления использована задача о перемещении границы фазового превращения (задача Стефана). Эта задача решалась при условии, что температура поверхности равна некоторой T , зависящей от плотности энергии в центре источника.

На основе решения задачи Стефана установлена связь между T и плотностью энергии в центре источника:

$$E = \lambda \cdot \frac{2(T - T_{пл}) \cdot \sqrt{tu}}{\sqrt{2} \cdot e \cdot r \cdot f \cdot (\alpha/2 \cdot \sqrt{a}) \cdot \sqrt{a}}; \quad (2.37)$$

где: $T_{пл}$ - температура плавления; a - коэффициент теплопроводности жидкого металла, α - коэффициент, определяемый из условия сопряжения решений на границе плавления. Максимальная глубина проплавления определена величиной B_0 :

$$B_0 = \frac{E_0}{\sqrt{tu}}; \quad (2.38)$$

имеющей определённое значение для каждого материала. Применение полученных решений возможно в случае существования неравенства: $F_0 \ll 1$, где F_0 - критерий Фурье.

В [47] решалась тепловая задача с учётом температурной зависимости теплофизических констант и интенсивного нестационарного испарения с поверхности металла. Математически задача формулировалась следующим образом:

$$(x, t) \in \Omega = (0 \leq x \leq l; 0 \leq t \leq t^*); \quad (2.39)$$

$$\varepsilon(t) \cdot \rho(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda(t) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + V_0 \cdot e^{-\frac{\varphi}{K T(0,t)} \frac{\partial T}{\partial x}}; \quad (2.40)$$

при: $T(x,0) = T_0$; $T_{(l,t)} = T_0$;

$$-\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} = F(t) - \rho(T) \cdot L_{пл} \cdot V_0 \cdot e^{-\frac{\varphi}{K T(0,t)}}; \quad (2.41)$$

$$\left[\lambda(t) \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=y} \right]_1 - \left[\lambda(t) \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=y(t)} \right]_2 = \rho(T_{пл}) \cdot L_{пл} \cdot \frac{\partial y}{\partial t}; \quad (2.42)$$

где: $\lambda(T)$, $C(T)$, $\rho(T)$ - соответственно коэффициент теплопроводности, теплоёмкость и удельная плотность металла; T - температура; $L_{пл}$, $L_{исп}$ - скрытая теплота плавления и испарения соответственно; $X=Y(t)$ - положение фронта плавления; $F(t)$ - плотность теплового потока на поверхности; Y - энергия связи атомов; K - постоянная Больцмана; V_0 - скорость звука в металле. Индексы 1 и 2 в уравнении (2.42) относятся, соответственно, к жидкой и твёрдой фазе. Плотность потока $\sim 10^8$ Вт/см². Следует отметить, что при легировании в газовой среде плотность потока $10^5 \dots 10^6$ Вт/см².

На рис. 2.7 предоставлены результаты расчётов распределения температуры и её градиента по глубине металла.

Показано, что при длительности импульса $1,2 \cdot 10^{-6}$ °C температура достигает $5 \cdot 10^3$ K [47]. Интерес представляет распределение градиента температуры по глубине приповерхностного слоя, которое выражается кривой с максимумом. Максимум градиента температуры может объяснить высокие значения напряжений не на поверхности образца, а на определённой его глубине, что подтверждается и другими работами [35, 48, 49].

Измеренные значения температур 3000-7000 °K. Кратковременные значения температуры при ЭИЛ могут достичь $(3 \dots 4) \cdot 10^3$ K, что совпадает с приведёнными расчётными данными.

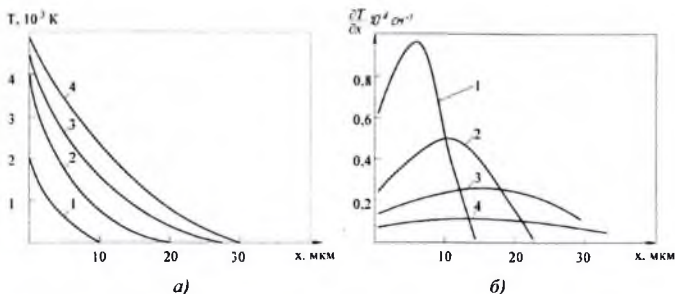


Рис. 2.7. Распределение температуры по глубине (а) и градиентов температуры (б) для разных моментов времени: 1) 10^{-6} ; 2) $2 \cdot 10^{-6}$; 3) $4 \cdot 10^{-6}$; 4) $8 \cdot 10^{-6}$ с

2.2.4. Гидро- и газодинамические процессы

Гидро- и газодинамические процессы, протекающие в приповерхностных слоях электродов и в межэлектродном промежутке, ответственны за выброс материала из лунки и формирование вторичных структур. В [23, 40] рассмотрены гидродинамические процессы в искровом промежутке в процессе электроискровой размерной обработки в жидкой диэлектрической среде. Выброс расплавленного металла из лунки объясняется понижением давления в межэлектродном промежутке за счёт образования и расширения газовой полости, окружающей канал разряда. При этом начало выброса жидкой фазы из лунки совпадает с моментом достижения минимального давления. Решая совместно уравнения Эйлера с уравнением непрерывности, получено соотношение для величины давления на границе газового пузыря от времени $P(t)$. Расчёт $P(t)$ показал, что давление на границе газового пузыря во время существования тока превышает атмосферное ($P=10^1 \dots 10^2$ атм.). Анализ гидродинамических процессов показал, что они создают необходимые условия для выброса расплавленного металла из лунки: движение жидкости в межэлектродном зазоре, вызванное образованием и расширением газового пузыря, обеспечивает естественную эвакуацию продуктов эрозии из межэлектродного пространства и обновлению жидкой среды, её заполняющей.

В случае ЭИЛ описанный процесс выброса жидкой фазы из лунки отличается из-за отсутствия такой фазы в межэлектродном пространстве, исключая образование в нём газового пузыря. При ЭИЛ наиболее реален механизм выброса материала за счёт реактивного действия паров, взрывных-процессов, происходящих в приповерхностных слоях электродов. В работе [23] показано, что реактивное давление на дно лунки на несколько порядков превышает силы тяжести, действующие на дне лунки, и силы поверхностного натяжения жидкого металла.

Искровой разряд характеризуется большой концентрацией энергии и высокими значениями термодинамических параметров - температуры и давления [50].

Приведённые расчёты температурного поля в приповерхностных слоях электродов не позволяют оценить давление плазмы, кинетику выделения мощности в канале разряда, что не позволяет оценить силы, действующие на поверхности электродов. В [51] предпринята попытка определить параметры канала разряда и ударной волны, возникающей при

импульсном электрическом пробое твёрдых тел. Канал разряда аппроксимировался круговым плазменным цилиндром радиусом r_0 и высотой l .

Уравнение (2.42) можно преобразовать через электрические параметры разрядной цепи и после некоторых его упрощений (2.51) давление в канале разряда получит максимум (рис. 2.8). Обозначая интервал времени ввода энергии $(0, t)$ и анализируя (2.39) при различных значениях $t \in (0, t)$, можно сделать вывод, что чем больше скорость ввода мощности, тем больше давление в канале разряда (рис. 2.8).

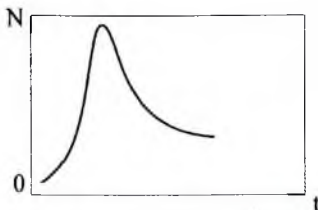


Рис. 2.8. Зависимость мощности, выделяемой в канале разряда, от времени

Считая, что энергия, вводимая в канал разряда, расходуется на работу расширения, увеличения внутренней энергии газа и излучение, можно записать:

$$\rho \frac{dV}{dt} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\rho V}{\rho - 1} - \frac{\alpha_1}{V} \right) + \frac{dE_{\text{изл}}}{dt} = N(t); \quad (2.43)$$

где: $N(t)$ – скорость ввода энергии в канал разряда.

Решая (2.41) с учётом наличия Кулоновского взаимодействия с законом Стефана-Больцмана совместно с уравнением Ван-дер-Ваальса, определяем скорость расширения канала разряда (dr/dt) и давление в нём $P(t)$:

$$P(t) = \frac{R_1 T(t)}{nr_0^2 l - \epsilon_1} \left[\frac{T(t)}{T(t_0)} \right]^{\frac{1}{\rho-1}} \exp \left\{ - \int_{t_0}^t \frac{1}{R_1 T(t)} N(t) - \frac{J(t)U(t)}{\eta(t)} dt \right\} + \frac{2}{3} e^3 \left(\frac{2n}{kT(t)} \right)^{1/2} n_e^{3/2} \cdot$$

$$\cdot \left\{ (nr_0^2 l - \epsilon_1) \left[\frac{T(t_0)}{T(t)} \right]^{\frac{1}{\rho-1}} \exp \left\{ \int_{t_0}^t \frac{1}{R_1 T(t)} N(t) - \frac{J(t)U(t)}{\eta(t)} dt + \epsilon_1 \right\} \right\}^{-2}$$

где: $\eta(t)$ – коэффициент пропорциональности; n_e – концентрация электронов.

2.2.5. Термомеханические процессы в поверхностных слоях электродов

Нестационарное температурное поле, возникающее в поверхностных слоях электродов за пределами границ плавления, обусловлено совокупным действием плоского и объёмного источников тепла. Объёмный источник тепла возникает в зоне растекания тока от анодного и катодного пятен, однако этот источник не вносит существенного вклада в плавление и испарение. При анализе образования напряжённого состояния возникает необходимость учёта действия и этого источника.

Неравномерный и нестационарный нагрев упругой среды вызывает возникновение поля термических напряжений, вследствие чего среда испытывает не только тепловые, но и механические воздействия. Это может привести к пластической деформации и хрупкому

разрушению поверхностных слоёв электродов. Для описания напряжённого состояния, возникающего в поверхностных слоях электродов под воздействием импульса тока, рассмотрена [23] квазистационарная задача для точечного источника, действующего в течение времени $t=t_0$. Решение, полученное методом, суперпозиции действия мгновенных точечных источников тепла, имеет вид:

$$\sigma_{rr} = \bar{\sigma}_{rr}(t) - \bar{\sigma}(t - t_0); \quad (2.44)$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} = \bar{\sigma}_{\varphi\varphi} = \bar{\sigma}_{\varphi\varphi}(t) - \bar{\sigma}_{\varphi\varphi}(t - t_0); \quad (2.45)$$

где: $\sigma_{\varphi\varphi}$, $\sigma_{\theta\theta}$, σ_{rr} - главные напряжения (сферическая симметрия) и:

$$\bar{\sigma}_{rr}(t) = -\frac{(1+\mu)\alpha E\sigma}{(1-\mu)4n\lambda R} \left[1 - \left(1 - \frac{2}{\tau_0^2} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{\tau_0^2}{2} \right) - \frac{1}{\sqrt{\pi}} (\tau_0^2 + \tau_0 + 2) e^{-\frac{\tau^2}{4}} \cdot (\tau_0^2 - 2) \right]; \quad (2.46)$$

где: α - коэффициент термического расширения; μ - коэффициент Пуансона;

E - мощность источника тепла; σ - модуль сдвига; R - радиус-вектор точки; λ - коэффициент теплопроводности;

$$\tau_0 = R/(\alpha t)^{1/2}. \quad (2.47)$$

Расчёт величин напряжений для различных значений R и t показал, что напряжения $\sigma_{\varphi\varphi}$, $\sigma_{\theta\theta}$, σ_{rr} - могут превосходить предел прочности материала. Напряжения σ_{rr} , как показано в [23], всё время остаются сжимающими, а $\sigma_{\varphi\varphi}$ и $\sigma_{\theta\theta}$ на некоторой глубине от поверхности переходят в растягивающие. Такой характер распределения напряжений не соответствует экспериментальным данным при ЭЭУ, когда в поверхностном слое наблюдается только растягивающие напряжения.

Расчёт показывает также, что максимальные значения напряжений достигаются с запазданием по отношению к импульсу тока. В зависимости от величины это запаздывание может достигать величины $\sim 10t_0$. Следовательно, механическое разрушение поверхностных слоёв должно запаздывать по отношению к импульсу тока. Этот вывод согласуется с результатами скоростной съёмки [23]. С помощью (2.46) и (2.47) можно оценить минимальные значения мощности источника тепла, при которых начинается хрупкое разрушение поверхностных слоёв электродов.

Выполненный нами по методу Золотых [23] расчёт внутренних напряжений, возникающих в поверхностном слое Mo и Fe при действии импульсного точечного источника тепла, показывает появление затухающей волны растягивающих и сжимающих напряжений в направлении радиуса-вектора (табл. 2.2). Основным выводом из этого результата является возможность возникновения твёрдофазной эрозии не только при охлаждении расплавленного материала за счёт термических трещин, но и в процессе локального импульсного нагрева за счёт волны растягивающих и сжимающих напряжений, способствующих охрупчиванию поверхностного слоя электрода при циклических нагрузках.

Электронно-микроскопическими исследованиями поверхности электрода после первого прохода установлено, что максимальное количество термических трещин образуется на поверхности электрода с пористостью 8,7 %. На образцах с пористостью 12,5 % число их значительно уменьшается, а при $\Pi=16,6$ % трещины практически исчезают. Это даёт основание предположить, что твёрдофазная эрозия превалирует в интервале $\Pi=8,7$ % но с дальнейшим увеличением пористости её вклад в эффект эрозии уменьшается.

Такой вывод согласуется с более сглаженным рельефом поверхности образцов с высокой пористостью. На поверхности образцов с низкой пористостью (8,7-12,5 %) обнаруживаются отдельные участки расплава с порами, рядом с которыми разбросаны

сферические включения. Эти включения, вероятно, представляют собой застывшие капли более тугоплавкого Мо, который появляется на поверхности Fe за счёт обратного переноса.

Таблица 2.2. Внутренние напряжения σ на поверхности Fe и Мо, возникающих при действии точечного источника тепла в зависимости от радиус-вектора R

R, мм	σ_{Fe} , МПа	σ_{Mo} , МПа	R, мм	σ_{Fe} , МПа	σ_{Mo} , МПа
0,01	-5314	-341,0	0,16	-4,00	-0,50
0,02	-772	-24,0	0,17	-5,00	-0,40
0,03	29	27,0	0,18	-5,00	-0,30
0,04	262	36,0	0,19	-4,80	-0,28
0,05	318	38,0	0,20	-4,30	-0,24
0,06	301	24,0	0,21	-3,80	-0,21
0,07	253	16,0	0,22	-3,30	-0,18
0,08	194	9,0	0,23	-2,90	-0,16
0,09	139	5,0	0,24	-2,60	-0,14
0,10	92,0	2,0	0,25	-2,30	-0,12
0,11	56,0	0,40	0,26	-2,00	-0,11
0,12	30,0	-0,30	0,28	-1,80	-0,10
0,13	14,0	-0,55	0,30	-1,30	-0,07
0,14	3,7	-0,60	0,40	-0,56	-0,03
0,15	-1,7	-0,54	0,50	-0,28	-0,02

2.2.6. Продукты электрической эрозии материалов электродов

Исследование гранулометрического, элементного и фазового состава продуктов эрозии имеет важнейшее значение для изучения физико-химических основ процесса эрозии материалов электродов и формирования ЛС. Однако анализ продуктов эрозии ранее не использовался при исследовании процесса ЭИЛ. Известны работы [38, 46, 52, 53], посвященные исследованию продуктов эрозии применительно к условиям ЭЭРО, которые позволили получить ряд важных, закономерностей процесса. Однако ещё ряд вопросов либо до сих пор не рассмотрен, либо требует дальнейшего исследования. Так, в работах [38, 46, 52, 53] утверждается, что продукты эрозии образованы из жидкой и паровой фаз. С другой стороны, Б.Н. Золотых [53] показал, что при обработке вольфрама в продуктах его эрозии могут наблюдаться и частицы, образовавшиеся в результате хрупкого разрушения. В этом случае ($t_u=27$ мкс; $E=1$ Дж) кадры скоростной съёмки показали, что через 16 мкс после начала разряда наблюдалось испарение материала и выброс мелких шарообразных частиц со скоростью $V \approx 50$ м/с. Через 50 мкс вылетают более крупные частицы, $V \approx 10$ м/с; одновременно наблюдается выброс крупных продолговатых частиц, $V \approx 5-6$ м/с. Через 80-100 мкс после начала импульса тока наблюдается отделение крупных частиц (50-150 мкм), а также появляются крупные трещины.

В [38] систематически изучены характеристики продуктов эрозии электродов металлов (Al, Cu, Fe, Sn, Pb) и ряда композиций (NiCu, CuAg). Было установлено, что в продуктах эрозии при электрическом разряде на воздухе, наблюдаются в основном частицы

сферической формы и частицы неправильной формы (с рваными краями; крупные частицы с гладкими оплавленными краями). К нешарообразным частицам относятся частицы, поверхности которых имеют разветвленную, гладкую, с плавными очертаниями форму; как правило, эти частицы всегда очень крупные ($10^2 \dots 10^1$ см). От этих частиц заметно отличается другая группа частиц, не имеющая шарообразную форму; они очень мелкие ($10^6 \dots 10^5$ см). Они окружают в виде сложных переплетений монолитные и значительно более крупные частицы ($10^3 \dots 10^4$ см), образуя как бы рыхлую пористую массу. Установлено [38], что при искровом разряде ($\theta=1200$ мкФ, $U=200$ В, $R=0,1$ Ом) при использовании в качестве электродов ряда металлов (Sn, Al, Cu, Fe) наибольшее содержание фракции с $d>0,125$ мм (80...97 %); при этом наблюдается фракция с $d>1,4$ мм (~1 %).

На основании исследований сделаны следующие основные выводы.

1. Наиболее крупные частицы ($10^2 \dots 10^1$ см) не могут быть сформированы из паробразной фазы.

2. Частицы эрозии начиная с размеров 10^4 см не могут быть образованы из жидкой и твердой фаз.

3. Чем выше температура плавления материала, тем более мелкодисперсные продукты эрозии.

В [46] исследовались продукты эрозии электрода из двухкомпонентного сплава (54 % Cu и 46 % Zn) и второго электрода из угольного стержня при искровом разряде $V=600, 1200, 1600, 2000$ и 2500 В; $t_u = 140$ мкс. Было установлено:

1. В продуктах эрозии катода при всех исследуемых режимах присутствует только паробразная фаза;

2. В продуктах эрозии анода присутствуют частицы, образовавшиеся из паровой и жидкой фаз. На аноде отсутствует селективность эрозии материала, что подтверждается также данными [42].

Наши исследования продуктов эрозии металлов и соединений при ЭИЛ показали, что в общем случае не наблюдается понижения дисперсности с повышением температуры плавления материала электродов. У соединений металлов IV группы, обладающих наибольшими температурами плавления, продукты эрозии составляют 0,2-0,7 мм.

Согласно табл. 2.3-2.6, в продуктах эрозии металлов содержание частиц твердой фазы, образовавшихся в результате хрупкого разрушения, достигает 50-60 %, а иногда и более, что ухудшает формирование ЛС. Повышение тепловой нагрузки на электроды (повышение J_{κ}) приводит к снижению доли хрупкого разрушения и повышению содержания сферических частиц до 70-100%. Размер частиц твердой фазы, как правило, не более 250 мкм. Размер сферических частиц меньше, максимальный их размер не более 100...110 мкм. В общем случае не наблюдается взаимосвязи дисперсности жидкой, твердой фазы и их относительного содержания от теплофизических констант материала электрода.

Дисперсный состав продуктов эрозии, удаляемых с электродов в состоянии жидкой фазы, определяется как процессами, протекавшими непосредственно в лунке, так и распадом вылетающих из лунки жидких капель при их движении во внешней среде. При импульсном разряде жидкие металлические частицы попадают во внешнюю среду, обладая некоторыми начальными скоростями. Если эти скорости будут высокими, а частицы в процессе движения будут долго оставаться жидкими, то будет происходить их дальнейшее размельчения - распад.

Таблица 2.3. Гранулометрический состав продуктов эрозии переходных металлов при ЭИЛ в воздухе железа ($J_{кз}=80$ А, $U_{кх}=56$ В, $c=500$ мкФ, $t=10$ мин)

Материал	Частицы шарообразные		Частицы хрупкого разрушения	
	Диаметр, мкм	%	Средний размер, мкм	%
Ti	80	80	250	20
Zr	88	70	200	30
V	95	85	200	15
Nb	67	90	100	10
Ta	110	100		
Cr	65	80	36	20
Mo	60	95	80	5
W	50	85	90	15

Известно уравнение Левича, устанавливающее взаимосвязь между скоростью движения частицы и её диаметром (в мкм): $D=(K/V)^2$;

где: K - постоянная для одного металла, V- скорость частиц.

Следует отметить, что при ЭИЛ металлами при $J_{кз}>5-10$ А, когда условия образования жидкой фазы наиболее благоприятны, наблюдается явная зависимость диаметра шарообразных частиц от поверхностного натяжения металла. В связи с этим в этом случае:

$$D = \frac{8\sigma_{ж}}{\gamma} \cdot \frac{1}{V^2}; \quad (2.48)$$

где: V- скорость частицы; $\sigma_{ж}$ – поверхностная энергия жидкого металла, γ - плотность межэлектродной среды.

При использовании с качестве материала электродов тугоплавких соединений содержание сферических частиц, как правило, резко уменьшается.

Особенно высокое содержание частиц, образовавшихся в результате хрупкого разрушения, наблюдается из тугоплавких соединений титана (табл. 2.4, 2.5), обладающих наибольшей долей локализованных электронов sp^3 , s^2p^6 - конфигураций.

При ЭИЛ, особенно вибрирующим электродом, на образование продуктов эрозии влияют и механические факторы.

Наличие ковалентной связи в материале в условиях циклических нагрузок препятствует релаксации напряжений и вызывает возникновение трещин в поверхностных слоях анода и их последующее хрупкое разрушение (сколом), характеризующее эрозию в твёрдой фазе. В таком случае следует ожидать взаимосвязь эрозии при ЭИЛ с решётчными свойствами, формируемыми преимущественно фононной составляющей электронного спектра, которая реализуется локализованной частью валентных электронов, К таким свойствам относятся температура хладноломкости, прочностные характеристики (твёрдость, прочность на изгиб и др.), коэффициент термического расширения, фононная составляющая теплопроводности, а также дислокационные характеристики. Поэтому для металлоковалентных переходных металлов и их соединений с бором, углеродом и азотом целесообразно принять в качестве фактора, определяющего эрозию при импульсных нагрузках, изменение доли ковалентной компоненты химической связи.

Таблица 2.4. Гранулометрический состав продуктов эрозии переходных металлов и их карбидов при ЭИЛ армко-железа и стали У8, соответственно

Me (анод)	Твёрдая фаза		Жидкая фаза		Карбиды (анод)	Твёрдая фаза		Жидкая фаза %
	мкм	%	мкм	%		мкм	мкм	
Ti	100	40	60	60	TiC	74	18	8
Zr	60-80	100			ZrC	46	4	50
Hf	60	80	40-60	20	HfC	38	62	0
V	100-200	50	60	50	VC	80	10	10
Nb	100	40	40	60	NbC	60	20	20
Ta	100	60	20	40	TaC	54	36	10
Cr	80	60	40	40	Cr ₃ C ₂	28	72	0
Mo	100	40	20	60	Mo ₂ C	49	41	10
W	80	40	40	60	WC	18	2	80

Для её характеристики использован критерий степени направленности связи α^* , который характеризует сопротивление кристаллической решётки движению дислокаций. Согласно [54], этот критерий представлен выражением Пайерлса: $\alpha^* = H/KT$; где: H - высота барьеров Пайерлса-Набарро, K - коэффициент Больцмана, T - температура плавления.

Металлы, имеющие $\alpha^* < 1$ (например, $\alpha^*_{Ta} = 1,06$; $\alpha^*_{Cr} = 1,05$; $\alpha^*_{Mo} = 0,77$), эродируют преимущественно в жидкой и паровой фазах.

Тугоплавкие соединения, для которых $2 \leq \alpha^* \leq 10$ (например, $\alpha^*_{TiC} = 8,4$; $\alpha^*_{ZrC} = 9,5$; $\alpha^*_{WC} = 5,49$), эродируют со значительным участием твёрдой фазы.

В связи с этим наибольшее содержание в продуктах эрозии частиц, образовавшихся из твёрдой фазы, наблюдается у TiC, а наименьшее у WC (табл. 2.4).

Таблица 2.5. Гранулометрический состав продуктов эрозии тугоплавких соединений на основе титана

Материал (анод)	Хрупкая фракция		Сферические частицы	
	мкм	об. %	мкм	об. %
TiN	80-100	90	60-80	10
TiC	10-100	80		20
TiB2	10-100	88		12

Известно [19], что общее разупрочнение карбидов, боридов, нитридов в ряду Me^(IV)Э- Me^(V)Э- Me^(VI)Э, где Э = C, B, N, обусловлено хундовским характером застройки, состояний в dⁿ подоболочках переходного металла. С этих позиций можно качественно интерпретировать изменение устойчивости структур типа NaCl в соединениях углерода, бора, азота с Me^(IV) - Me^(VI). Существенно, что уменьшение жёсткости решетки боридов, карбидов, нитридов в ряду Me^(IV)Э- Me^(V)Э- Me^(VI)Э связано с разрыхляющим влиянием Me- Me состояний.

Рассматривая с изложенных позиций особенности физико-химических свойств карбидов, боридов и нитридов, следует обратить внимание на их тугоплавкость, твёрдость и хрупкость, что является следствием высокого уровня локализации электронов на связях Me- Me и особенно Me-Э. Ослабление последней при переходе от тугоплавких соединений d-элементов IV группы к соединениям V и VI групп, вызванное стабилизацией Me- Me полосы и отвлечением в эту полосу части электронов со связей Me-С, приводит к понижению температуры плавления соединений и снижению их хрупкости. В связи с этим соединения Ti-

Э (С, N, В) с наибольшим уровнем локализации электронов на связях Ме-С, эродируют преимущественно с образованием в продуктах эрозии твёрдой фазы (табл. 2.5). Снижение хрупкости тугоплавких соединений, а, следовательно, повышение в продуктах эрозии содержания частиц, образовавшихся из жидкой фазы, возможно за счёт образования названных соединений с пластифицирующими добавками (Ni, Co, Fe). Так, с повышением содержания пластифицирующей добавки (Ni) в соединении с TiN доля частиц, образовавшихся из твёрдой фазы, уменьшается (табл. 2.6).

Таблица 2.6. Гранулометрический, фазовый состав и микротвёрдость продуктов эрозии после ЭИЛ материалами системы TiN

Состав материала (анод)	Размер частиц				Микротвёрдость ГПа	Фазовый состав
	Хрупкие		Сферические			
	мкм	об. %	мкм	об. %		
97TiN+3Ni	30-60	90	20-60	10	18,2-16,8	TiNxOy; TiO2
90TiN+10Ni	40-100	90	40	10	15,2-6052	TiNxOy; TiO2
80TiN+20Ni	20-60	90	20-40	10		TiNxOy; TiO2; Ni3Ti; NiO
60TiN+40Ni	80	55	20-40	45	11,7-9,6	TiNxOy; TiO2; Ni2O3; NiO
50TiN+50Ni	60-80	20	30-40	80		TiNxOy; TiO2; Ni2O3; NiO
20TiN+80Ni	80	1	30-40	99	9,6-5,2	TiNxOy; Ni; Ni2O3; NiO
Ni			30-40	90	5,1-2,6	TiNxOy; Ni2O3; NiO

2.3. Формирование вторичных структур в поверхностных слоях электродов

2.3.1. Общие положения

В процессе искрового разряда происходит не только эрозия материала электродов и перенос части продуктов эрозии на противоположный электрод, но и формирование вторичных, структур на поверхности анода и катода, как за счёт массопереноса, так и импульсного воздействия высоких температур и давлений. Целенаправленное изменение фазового, химического состава и структуры поверхности катода является конечной целью метода ЭИЛ. Однако образование ВС на аноде в большинстве случаев приводит к нестабильности процесса, ухудшению его параметров. При этом удельное время воздействия искрового разряда на поверхность катода в большинстве случаев гораздо меньше, чем на поверхность анода.

Обозначим термомеханическую напряжённость поверхности катода q_n :

$$q_n = gt/s;$$

где: g - плотность мощности, выделяемая на поверхности электрода; t - время воздействия искрового разряда; s - рабочая поверхность электрода. Тогда для анода:

$$q_n^A = \frac{q_1 \cdot t}{s_A} = \frac{q_1 \cdot t_{om} \cdot s_K}{s_A}; \quad (2.49)$$

$$q_n^K = \frac{q_2 \cdot t_{om}}{s_K}; \quad (2.50)$$

т.к. $q_1 \gg q_2$, $s_K \gg s_A$, то: $q_1^A \gg q_2^K$;

где: $t_{оп}$ - оптимальное время ЭИЛ на 1 см² площади катода мин/см².

В связи с этим можно ожидать более интенсивного разрушения ВС на аноде и влияния её на эрозию и формирование ЛС.

До использования материала в качестве электродного предполагается, что его структура и состав во всём объёме одинаковы. В процессе ЭИЛ на рабочей поверхности анода формируется слой изменённой структуры толщиной до 5...1000 мкм, который назван нами "вторичной структурой" [48, 55]. После её образования на начальном этапе ЭИЛ и до полного расхода электрода вторичная структура является истинным объектом эрозии и существенно влияет на формирование ЛС. По-существу, на подложку наносится не исходный легирующий сплав, а сложный композиционный материал, образовавшийся в результате воздействия на него искровых разрядов, межэлектродной среды и обратного массопереноса. Материал электродов, режим обработки, состав межэлектродной среды влияют на характер структуры поверхности анода после ЭИЛ.

Термомеханическое воздействие искрового разряда ускоряет диффузионные процессы, а также фазовую и динамическую перекристаллизацию материалов, что повышает уровень механических свойств "вторичной структуры" по сравнению с материалом основы. Она отличается повышенной твёрдостью: до 7000...8000 МПа у Мо и 5000...6000 МПа у Fe - анодов, причём степень упрочнения понижается в ряду переходных металлов от IV группы (Me^{IV}) к VI (Me^{VI}) группе. Металлографическими исследованиями рабочих поверхностей анода установлено [35], что под влиянием термомеханического воздействия искрового разряда наряду с оплавлением поверхности анода происходит изменение её структуры, такое же, как и на катоде. Возникает слой высокой твёрдости, измельчается зерно, появляются зоны пластического деформирования, отмечается образование трещин. Большая хрупкость белого слоя на аноде приводит к частичному его разрушению под действием циклических нагрузок искрового разряда. При ЭИЛ железом, ниобием, танталом на поверхности анода возможно образование серого слоя также высокой твёрдости и дисперсности. Разрушение вторичной структуры происходит преимущественно в подслое с явными признаками пластической деформации. В большей мере следы хрупкого разрушения вторичной структуры на металлах проявляются, для Cr и W, как следствие повышенной ковалентности их межатомной связи, а также для переходных металлов IV группы, наиболее склонных к растворению элементов внедрения. При ЭИЛ твёрдыми сплавами на поверхности анода также возникает слой изменённой структуры со следами хрупкого разрушения, характеризующийся по сравнению с Me^{VI} - анодами большим оплавлением за счёт присутствия кобальтовой связки. Чаще всего одновременно образуется зона хрупкого разрушения и белый (серый) слой.

2.3.2. Массоперенос материала катода на анод

Вторичная структура возникает за счёт воздействия межэлектродной среды, импульсных термомеханических нагрузок и обратного переноса материала (с катода на анод). Превалирующее влияние одного из этих факторов определяет вид кинетической зависимости эрозии и, в конечном итоге, условия формирования ЛС. В табл. 2.7 представлены значения суммарных эрозии анода (M_a) и привеса катода (M_k), полученные при ЭИЛ стали 45 переходными металлами как в условиях формирования вторичной структуры, т.е. без удаления дефектного слоя с поверхности анода в процессе обработки (Δ_a^{bc} , Δ_k^{bc}), так и в отсутствие её, когда дефектный слой на аноде удаляли после каждой минуты обработки 1 см² поверхности катода (Δ_a , Δ_k).

Таблица 2.7. Влияние вторичной структуры (ВС) на эрозию анода и привес катода при ЭИЛ стали 45 переходными металлами (ЭФИ-46А, $t=3$ мин)

Металл (режим обработки)	Убыль анода: $M_a, 10^{-4} \cdot \text{г/см}^2$			Убыль катода: $M_k, 10^{-4} \cdot \text{г/см}^2$		
	С удалением ВС, Δ_a	Без удаления ВС, Δ_a^{sc}	Δ_a^{sc}/Δ_a	С удалением ВС, Δ_k	Без удаления ВС, Δ_k^{sc}	Δ_k^{sc}/Δ_k
Ti(p5)	-29	-67	2,3	0	0	0
Zr(p6)	-11,3	-68,4	6,1	1,7	3,9	2,3
Nb(p6)	-18	-11,1	0,6	2,9	4,8	1,6
Ta(p4)	-15,9	-16,3	1,03	0	0	
Mo(p6)	-8,9	-9,4	1,1	0	0	
W(p5)	-29	-49	2,3	19	25,2	1,3

Эти данные показывают, что ВС в зависимости от материала электрода по-разному влияет на величину Δ_a , Δ_k . Наибольшее увеличение эрозии при наличии ВС (в 2-6 раз) отмечается для металлов VI группы (Ti, Zr), наиболее склонных к растворению кислорода и для W (в 2,3 раза), как следствие повышенной ковалентности межатомной связи. Напротив, для Nb и Ta - анодов "вторичная структура" характеризуется повышенной эрозионной стойкостью ($\Delta_a^{sc} < 1$), что может быть следствием высокой пластичности и прочности сцепления с металлом окислов Nb и Ta. Влияние "вторичной структуры" на формирование ЛС также неоднозначно, но, как правило, при ЭИЛ металлами ВС либо не оказывает существенного влияния на формирование ЛС (Ti, V, Mo), либо уменьшает значения Δ_k (Zr, Nb, Ta, W).

Это связано не с ухудшением формирования ЛС, а с уменьшением количества эродированного материала анода при удалении ВС.

Внешние термомеханические воздействия и сопряжённые процессы переноса материала с катода и из межэлектродной среды обеспечивают регенерацию экранирующей фазы на аноде.

Таким образом, на эрозию материала анода будет оказывать существенное влияние образование вторичных структур. Таким образом, определение эрозии через физико-химические константы материала возможно только при $t < t_n$, где t_n – приведённое время ЭИЛ, когда наблюдается однократное воздействие искрового разряда на поверхность анода:

$$\frac{S}{d \cdot f} \geq t_n \geq t_n; \quad (2.51)$$

где: f – частота следования импульсов, с^{-1} ; S – площадь рабочей поверхности анода.

При ЭИЛ с $t > t_n$ определение закономерностей эрозии от теплофизических констант материала основы требует учёта того, что объектом эрозии является уже материал с другим химическим структурным состоянием, а следовательно, другими физико-химическими свойствами.

Обратный перенос материала с катода на анод - один из важнейших моментов образования ВС на аноде. В [35] показано, что величина такого переноса для электродных пар из переходных металлов составляет ~10 %, но может быть гораздо большей для химически активных металлов IV группы и для легкоплавких металлов с низкой теплопроводностью. Обратный перенос возникает за счёт эрозии материала катода и переноса на анод в плазме искрового разряда, а также за счёт контактно-мостикового переноса при контакте электродов в процессе ЭИЛ, т.е.:

$$\Delta_s = K' \Delta_s^* \pm \Delta_{\text{км}}; \quad (2.52)$$

где: Δ_s^* - эрозия материала катода, см^3 ; K' - коэффициент переноса материала катода на анод; $\Delta_{\text{км}}$ - контактно-мостиковый перенос материала, см^3 ; Δ_s^* становится заметным при $T_{\text{пл}}^* \ll T_{\text{г}}$, $\lambda_s \ll \lambda_{\text{а}}$.

Установлено, что $\Delta_{\text{км}}$ заметно влияет на эрозию при ЭИЛ химически активных металлов, обладающих малой долей не локализованных электронов (Ti, Zr) и легировании в инертной межэлектродной среде или вакууме.

Определение Δ_s^* , K' экспериментальными методами практически невозможно. Наиболее рациональным является определение Δ_s^1 атомно-адсорбционным, химическим, микрорентгеноспектральными методами.

По результатам металлографического, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов рабочих поверхностей электродов после ЭИЛ переходными металлами стали Ст. 3 вторичную структуру, возникающую в поверхностном слое анода, можно разделить на две зоны. Первая образована совместной кристаллизацией материалов анода и катода и распространяется от рабочей поверхности анода до глубины, где процентное содержание железа понижается до минимального. В этой зоне изменение содержания элементов (легирующего металла и железа) по глубине слоя носит немонотонный характер, причём в связи с интенсивным перемешиванием материалов в микроранне ни один из элементов не достигает 100 % содержания на поверхности электрода. Глубины проникновения материала катода в анод и анода в катод в большинстве случаев соизмеримы и составляют несколько десятков микрометров. Вторая зона характеризуется наличием на большой глубине крупных включений железа, проникновение которого происходит, по-видимому, по границам зёрен в процессе диффузии, интенсифицированной более высокой температурой анода по сравнению с катодом.

Исследовали кинетику массопереноса с катода на анод методом атомно-адсорбционного анализа на спектрофотометрах "АА-780" и "ААS-IN" для случаев ЭИЛ стали 45 и стали Ст. 55 никелем и молибденом на установках "ЭФИ-54" и "Элитрон-10". В образцах Ni и Мо-анодов определяли содержание железа (C_{Fe}) в образцах стальных катодов - содержание (C_{Ni}) и молибдена (C_{Mo}). Результаты для образцов с разным удельным временем легирования и для разных режимов обработки приведены на рис. 2.9, 2.10. В поверхностном слое всех образцов Ni и Мо-анодов фиксируется железо, как результат обратного массопереноса при искровой обработке.

Процесс этот нестационарен. На начальном этапе ЭИЛ ($t < 3 \text{ мин/см}^2$) содержание железа в аноде (C_{Fe}) возрастает. С дальнейшим увеличением t количество железа в аноде убывает в связи с разрушением рабочей поверхности анода в момент релаксации внутренних напряжений, возникающих под действием циклических нагрузок искрового разряда, после чего процесс повторяется. В целом частота повторения этих циклов увеличивается с ростом энергии импульса и частоты импульсов тока.

Массоперенос с катода на анод и обратно интенсифицируется физико-химическим воздействием материалов электродов, уровень которого повышается с увеличением их взаимной растворимости, образованием интерметаллидов, а также с ростом тепловой нагрузки искрового разряда на рабочую поверхность электродов. Так, величина массопереноса C_{Fe} никеля, образующего с железом неограниченные твёрдые растворы, на порядок выше, чем для молибдена (кривые 2 рис. 2.9 .а, б), растворимость которого в железе ограничена. При ЭИЛ никелем на установке ЭФИ-54 А (рис. 2.9,а) величины прямого и

обратного массопереноса на порядок больше, чем при ЭИЛ на установке “Элитрон-10” (рис. 2.10) из-за повышенной тепловой нагрузки от искрового разряда в первом случае.

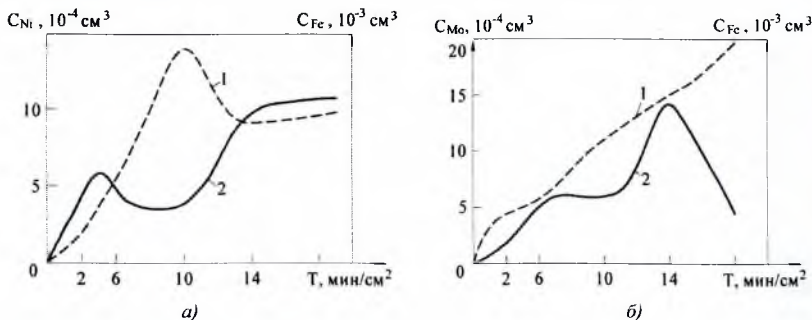


Рис. 2.9. Содержание материала анода в катоде (кривая 1) и катода в аноде (кривая 2) при ЭИЛ стали 45 Ni (а) и Mo (б); установка “ЭФИ-51А”

На рис. 2.10 приведено изменение величины обратного массопереноса C_{Fe} , с катода на анод (кривая 2), в сопоставлении с привесом катода Δk (кривая 1), измеренного весовым методом при ЭИЛ стали Ст. 55 никелем в зависимости от удельного времени легирования.

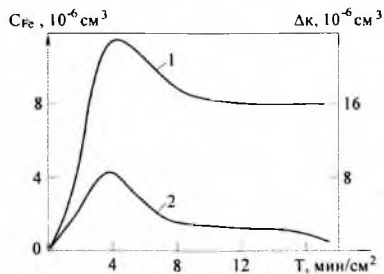


Рис. 2.10. Кинетические зависимости содержания Fe в аноде (2) и Δk (1) при ЭИЛ ст. 55 никелем; установка “Элитрон-10”, $f=100$ Гц

Характерно во всех случаях увеличение обеих величин с ростом в диапазоне $t \leq (3-4)$ мин/см², что свидетельствует об интенсивном физико-химическом взаимодействии материалов электродов лишь на начальном этапе обработки.

С дальнейшим ростом удельный привес катода и обратный массоперенос уменьшаются. Это объясняется не только хрупким разрушением рабочих поверхностей электродов под действием циклических нагрузок искрового разряда, но также изменением фазового состава поверхности анода, который приближается к составу катода за счёт обратного массопереноса. Это затрудняет физико-химическое взаимодействие материала электрода и, как следствие, снижает уровень обратного массопереноса.

Условием максимальной эффективности процесса ЭИЛ является преимущественный перенос материала анода на катод. Поэтому проблема создания электродных материалов для

ЭИЛ, оптимальной технологии упрочнения включает в себя, как один из важнейших моментов, изучение обратного переноса материала, участвующего в формировании ВС.

2.3.3. Влияние межэлектродной среды

Процесс ЭИЛ в воздушной, аргоновой, гелиевой, азот- и углеродсодержащих средах сопровождается взаимодействием материала анода с элементами межэлектродной среды – кислородом, углеродом, азотом. При их растворении в переходных металлах образуются твёрдые растворы внедрения или неметаллические соединения по границам зёрен, что повышает порог хладноломкости металла и способствует его хрупкому разрушению под действием циклических нагрузок от искровых разрядов.

Разная растворимость в переходных металлах, элементов внедрения объясняет их неодинаковое влияние на эрозию и формирование ВС. Общая тенденция состоит в уменьшении растворимости элементов O, C и N в ряду переходных металлов от IV к VI группе ($Me^{IV}-Me^{VI}$). В частности, высокая растворимость O₂ и C в Me^{VI} значительно снижает пластичность поверхностного слоя анода, что в условиях термомеханических нагрузок обуславливает его интенсивное хрупкое разрушение. По этой причине эрозия Me^{IV} (Zr, Ti) при ЭИЛ в воде, воздухе и масле (индустриальное-20), как правило, на порядок выше, чем в аргоне, тогда как для металлов VI группы (Cr, W) это различие нивелируется из-за слабой растворимости в них кислорода и углерода. Следует заметить, что при ЭИЛ в аргоне в режиме низких значений токов короткого замыкания ($I_{кз} < 4$ А) и большой энергии в импульсе ($E = 0,2$ Дж) возможно интенсивное взаимодействие аргона с материалом электрода, приводящее к образованию в нём газонаполненных пор [56]. Это способствует хрупкому разрушению ВС, благодаря чему эрозии материала в аргоне в этом случае может быть выше, чем на воздухе, что, в частности, наблюдается при ЭИЛ карбидами на установке ЭФИ-46А ($I_{кз} = 4$ А).

Состав межэлектродной среды изменяет состояние рабочей поверхности анода в процессе ЭИЛ. На поверхности анода после ЭИЛ железа металлами в воздухе наряду с железом (за счёт обратного переноса) и легирующим металлом присутствуют также оксидные и нитридные фазы этого металла, возникающие при его взаимодействии с элементами окружающей среды в процессе обработки. Причём нитриды образуются в меньшем количестве, чем оксиды, и их возникновение инициируется увеличением энергии в импульсе. Поэтому рентгенографически нитриды не всегда фиксируются. Количество оксидных и нитридных фаз, способствующих охрупчиванию поверхности электрода, при переходе от атмосферной к разряженной и инертной межэлектродной среде уменьшается, что объясняет более низкий уровень эрозии металлов при ЭИЛ в аргоне по сравнению с легированием в химически активной среде. С другой стороны, возникновение оксидных и нитридных и карбидных фаз на поверхности анода препятствует схватыванию электродов, тем самым улучшает условия формирования ЛС на катоде. Это справедливо не только в отношении электродов из переходных металлов, но и тугоплавких соединений и сплавов на их основе, для которых возможно взаимодействие с элементами межэлектродной среды металла-связки, металлической компоненты тугоплавкой фазы (за счёт частичной диссоциации: этой фазы под действием искрового разряда), а также самого тугоплавкого соединения.

Таким образом, взаимодействие элементов химически активной межэлектродной среды с рабочей поверхностью анода приводит к изменению её фазового состава, способствующему охрупчиванию поверхности, и увеличению эрозии по сравнению с ЭИЛ в инертной среде.

2.3.4. Влияние термомеханического воздействия искрового разряда

Под влиянием термомеханического воздействия искрового разряда может изменяться фазовый состав рабочей поверхности анода из тугоплавких соединений вследствие диссоциации тугоплавкого соединения. Так, на поверхности TiB_2 - анода после 10 мин. ЭИЛ появляются новые низшие боридные фазы титана - Ti_3B_4 и TiB , наряду с которыми обнаружены бориды железа за счёт обратного переноса железа с катода. Время формирования ВС зависит от материалов электродов, режимов обработки (рис. 2.11).

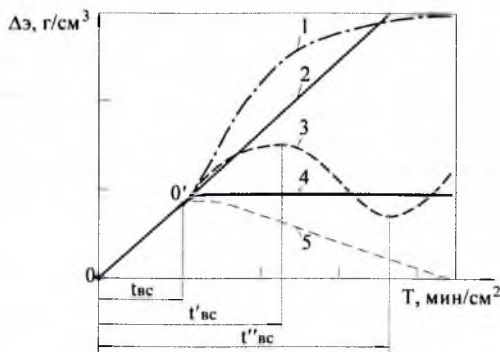


Рис. 2.11. Кинетика эрозии материала анода при ЭИЛ: 2 - теоретические значения эрозии без ВС; 1, 3, 4, 5 - изменение эрозии при образовании ВС

Формирование ВС после воздействия искрового разряда проявляется также в изменении морфологии рабочей поверхности анода. Это наглядно демонстрируется электронно-микроскопическими исследованиями анодов из тугоплавких карбидов; в [57, 58] было установлено, что микрорельеф рабочей поверхности анода отличается от исходного состояния и зависит от соотношения гомеоплярности межатомной связи материала, его температуры плавления, структуры, режимов и длительности обработки. Так, рабочая поверхность TiC - анода характеризуется хрупким разрушением (сколом) зёрен и субзёрен в процессе ЭИЛ, причиной которого является высокая степень гомеоплярности межатомной связи в карбиде титана.

После окончания формирования ВС за время $t_{вс}$ объектом эрозии уже является новый материал, обладающий иной эрозионной стойкостью по сравнению с исходным материалом. При этом ВС может приводить либо к повышению значений эрозии (рис. 2.11, зависимость 1), либо к их уменьшению (5) или стабилизации (4) после $t > t_{вс}$. В ряде случаев наблюдается периодическое изменение значений эрозии (3) с экстремумами времени формирования $t_{вс}$, $t'_{вс}$. Периодическое изменение значений эрозии связано с периодическим разрушением ВС и его последующим восстановлением.

2.4. Физико-химические основы и механизмы формирования и разрушения ИПС

2.4.1. Общие закономерности формирования приповерхностного слоя электродов (катодов) при ЭИЛ

Элементарным актом процесса ЭИЛ является единичный электрический искровой разряд и эффекты, его сопровождающие: эрозия, массоперенос и т.д. Физико-химические процессы, происходящие при единичном искровом разряде в межэлектродном промежутке (МЭП) и на поверхности электродов, определяют процесс формирования изменённого поверхностного слоя (ИПС). Изучение физико-химического процесса формирования ИПС в процессе ЭИЛ крайне затруднительно в связи с ограниченным объёмом пространства, в котором действует искровой разряд: межэлектродный промежуток ϵ_0 - 100 мкм. Область действия разрядов на поверхности электродов $D \leq (1 \dots 4 \cdot 10^{-3})$ м. В этом ограниченном пространстве протекают сложные микрометаллургические процессы в условиях чрезвычайно быстрого нагрева и охлаждения. Время искрового разряда $t_p < 10^{-3}$ с; $T = 5 \dots 10 \cdot 10^3$ °С. В этих условиях исследование процесса формирования ИПС требует использования сложной аппаратуры для регистрации быстротекущих процессов в ограниченном объёме и решения ряда сложных методических задач. Вопросы эти пока в полной мере не решены.

В связи с этим такие исследования весьма малочисленны и проводились по упрощённой методике. Так, в [33, 34] они проводились при режимах, значительно превышающих реальные при ЭИЛ. Например, в данном случае начальное напряжение на электродах составляло ~ 2000 В, тогда как при ЭИЛ оно не превышает 200 В. Это позволило увеличить межэлектродный промежуток до 10^{-3} м и фиксировать некоторые процессы в МЭП и на поверхности электродов.

Следует отметить, что при реальных режимах ЭИЛ ($U < 120 \dots 200$ В) наблюдается только контактное начало разряда [37]. Однако, несмотря на качественные отличия процесса формирования ИПС при больших МЭП [33, 34] по сравнению с малыми МЭП ($\epsilon_0 < 100$ мкм), на что указывают сами авторы, эти исследования дают ценные данные о динамике единичных искровых разрядов при электродных, плазменных процессах.

В связи с трудностью экспериментального исследования формирования ИПС одним из важнейших направлений изучения данного вопроса должно быть аналитическое описание основных процессов при формировании ИПС и их физико-математическое моделирование. Однако до настоящего времени такой подход не использовался при изучении процесса ЭИЛ. В связи с указанными трудностями экспериментального изучения формирования ИПС в процессе развития искрового разряда, в литературе, как правило, анализируют этот процесс после воздействия единичного искрового разряда или определённого числа искровых импульсов. При этом изучение формирования ИПС при ЭИЛ осуществляется преимущественно по двум направлениям:

1. Исследование химического, фазового состава и структуры металлографическим, дюрOMETрическим, рентгеновским, спектральным, микроанализом методами.
2. Исследование изменения массы электродов после определённого времени легирования гравиметрическим методом.

Наиболее полные сведения о процессе формирования ИПС можно получить при одновременном использовании указанных методик исследования его закономерностей.

Впервые химический, фазовый состав и структура ИПС катода после ЭИЛ исследованы и описаны в работах Б.Р. и Н.И. Лазаренко [25, 31, 56], Б.Н. Золотых [59], Л.С. Палатника [60].

61], И.З. Могилевского [62, 63], Г.П. Иванова [64], Н.И. Голдшмита [65], М.М. Бараша [66]; изменение массы катода при ЭИЛ - в работах: [25, 31, 56, 64].

Основные выводы этих работ заключаются в следующем:

1. На поверхности катода в процессе ЭИЛ образуется слой изменённой структуры и состава - так называемый "белый" слой (БС), обладающий высокой твёрдостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью.

2. Непосредственно к БС прилегает диффузионная зона и зона термического влияния ("подслой"), представляющие неравновесные фазы и структуры, в большинстве случаев наблюдаемые при термической обработке материалов.

3. На поверхности катода в зависимости от физико-химической природы материалов электродов и режимов обработки можно получить либо покрытия из материала анода, либо образование зоны совместной кристаллизации, либо диффузионную зону [31, 62].

4. Химический состав БС в большинстве случаев состоит из элементов, входящих в состав материала электродов и межэлектродной среды. Фазовый состав - мелкокристаллические химические соединения, твёрдые растворы, интерметаллиды [25, 31, 56, 60, 61], полученные в крайне неравновесных условиях.

5. Твёрдость БС, как правило, выше твёрдости материала основы при ЭИЛ железа и сплавов на его основе тугоплавкими металлами и соединениями, графитом [62, 63]. Эффект упрочнения тем больше, чем больше твёрдость материала легирующего электрода и меньше мощность электроискрового разряда [62, 63].

6. ИПС неоднороден по химическому, фазовому составу и свойствам, как по глубине, так и вдоль легированного слоя [39, 67].

7. Количество перенесённого материала анода зависит от физико-химического состава материала катода [31].

8. Масса катода в процессе ЭИЛ (с повышением удельного времени обработки) изменяется нелинейно и выражается кривой с максимумом. Каждому заданному электрическому режиму и составу материала электродов соответствует определённая толщина БС. При этом толщина БС при ЭИЛ твёрдыми сплавами не превышает 0,1... 0,2 мм [68].

9. Повышение твёрдости легирующего электрода приводит к повышению твёрдости БС, при этом его твёрдость может превышать твёрдость исходных материалов электродов [31, 64].

10. Чем более инертна межэлектродная среда, тем дольше может длиться обработка единиц площади катода и тем толще могут быть наносимые слои [25].

Таким образом, в приповерхностных слоях, материала катода в общем случае образуется белый слой (БС), диффузионная зона (ДЗ) и зона термического влияния (ЗТВ). Очевидно, что глубина легированного слоя H_1 будет представлять:

$$H_1(\text{ЛС}) = H_2(\text{БС}) + H_3(\text{ДЗ}).$$

Общая глубина изменённого поверхностного слоя составит:

$$H(\text{ИПС}) = H_2(\text{БС}) + H_3(\text{ДЗ}) + H_4(\text{ЗТВ}) = V_1(\text{ЛС}) + H_4(\text{ЗТВ}).$$

В зависимости от физико-химических свойств материала электродов, режимов обработки, межэлектродной среды образования некоторых зон может не происходить.

2.4.2. Основные схемы образования ИПС и эффект его упрочнения

В настоящее время в литературе нет единых представлений о процессе формирования ИПС и его свойств при ЭИЛ. Ряд исследователей предполагает, что при искровом разряде формирование ИПС на электродах и эффект его упрочнения происходит в результате преимущественно теплового действия искрового разряда [63]. Другие [64] считают, что основным фактором, влияющим на формирование ИПС и его упрочнение, является массоперенос материала анода и катода. Существует также мнение, что упрочнение происходит в результате как переноса вещества, так и теплового воздействия искрового разряда [35, 48]. Однако на практике обычно рассматривают преимущественно упрочнение за счёт переноса материала. В этой связи постановка вопроса, является ли ЭИЛ результатом локальной термической обработки или переноса вещества электродов, [65], является несколько странной, очевидно, оба фактора в разной степени влияют на изменение свойств поверхности электродов в зависимости от режима обработки и состава межэлектродной среды. Так, в жидкой межэлектродной среде при искровой обработке перенос вещества электрода на противоположный невелик. С другой стороны, газовая межэлектродная среда уменьшает охлаждение поверхности электродов и продуктов эрозии по сравнению с жидкой, способствует лучшему переносу продуктов эрозии на противоположный электрод и их сцеплению с поверхностью. Однако при ЭИЛ как в жидкой, так и в газовой среде возможны различные условия формирования поверхностного слоя и эффект упрочнения различных на различных участках поверхности катода. Это связано с тем, что удаляемые с электродов продукты эрозии имеют различные гранулометрический состав, температуру, вектор скорости, в связи с чем они по-разному взаимодействуют с поверхностью катода. С другой стороны, поверхность катода, на которую осаждаются продукты эрозии, имеет различную температуру.

Продукты эрозии (ПЭ) жидкой фазы представляют собой сферические частицы, образовавшиеся при охлаждении жидких капель. Назовем их “горячими” частицами, так как их температура близка к температуре осколочной формы, образовавшейся в результате хрупкого разрушения материала электрода. Назовем их “холодными” частицами, если их температура близка к температуре окружающей среда T_0 . Термин “разогретая” частица применим к частицам, для которых $T_0 < T_q < T_{пл}$.

Возможны следующие основные варианты взаимодействия продуктов эрозии с поверхностью катода (рис. 2.12):

1. “Холодная” частица ($T_q = T_0$) переносится на “холодную” поверхность ($T_{пл} = T_0$). В большинстве случаев частицы не закрепляются на поверхности.
2. “Разогретая” частица переносится на “холодную” поверхность ($T_{пл} > T_q > T_{пл} \approx T_0$) или “горячая” частица переносится также на “холодную” поверхность ($T_{пл} < T_q \approx T_{пл}$). В этом случае возможно закрепление частиц на катоде и образование на его поверхности слоя покрытия с образованием небольшой диффузионной зоны.
3. “Горячая” частица ($T_q < T_{пл}$) и “разогретая” частица ($T_q < T_{пл}$) переносится на “горячую” поверхность ($T_q \approx T_{пл}$). В этих случаях, отвечающих оптимальным условиям формирования ЛС, происходит образование зоны взаимной кристаллизации, сопровождающееся перемешиванием материалов частицы и основы (катода).
4. “Холодная” частица переносится на разогретую поверхность ($T_q < T_{пл} < T_{пл}$). В этом случае возможно закрепление частиц на поверхности без образования зоны взаимной

кристаллизации. В случае, если размер частицы меньше катодного пятна ($r_1 < R_k$) возможно внедрение частицы в разогретый металл и образование механической смеси.

Таким образом, при единичном искровом разряде на поверхности катода находятся продукты эрозии материала анода, не сцепившиеся с поверхностью катода, а также возможно образование покрытия материала анода и расположенной ниже зоны диффузии. Возможно также образование зоны взаимной кристаллизации и механической смеси материалов электродов.

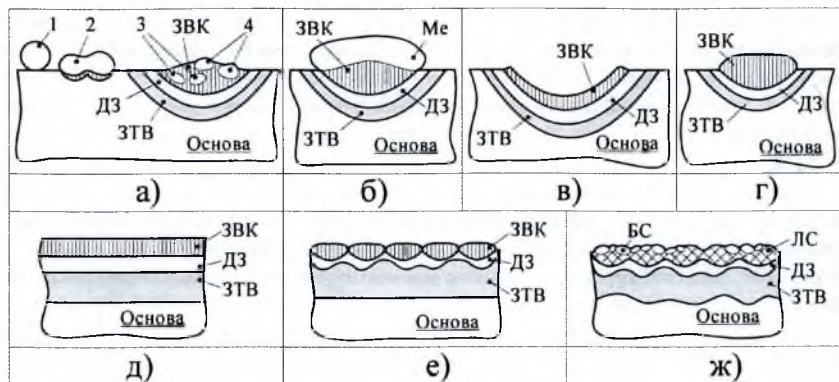


Рис. 2.12. Общая схема взаимодействия ПЭ с поверхностью катода и образования ЛС (включая БС), ДЗ, ЗВК, ЗТВ: а) действие на катод единичного искрового разряда при $r_{ПЭ} < R_k$, где: 1 – “холодные” ПЭ на “холодный” катод, 2 – “разогретые” ПЭ на “холодный” катод, 3 – “разогретые” ПЭ на “горячий” катод, 4 – “холодные” ПЭ на “горячий” катод; б) “разогретые” ПЭ на “горячий” катод при $r_{ПЭ} > R_k$; в) многократное действие искрового разряда в одну точку поверхности катода: при $T_{пл}^* > T_{н.г}^*$; г) при $T_{пл}^* < T_{н.г}^*$; д) равномерное действие импульсов на поверхности катода с образованием ЗВК; е) с неравномерным образованием ЗВК; ж) схема структуры ИПС

При многократном воздействии искровых разрядов на поверхность катода происходит “переплавление” ранее осаждённого при единичных разрядах материала. При этом БС может быть образован преимущественно за счёт перенесённого материала (рис. 2.12).

Однако реально в большинстве случаев ЛС представляет собой неравномерный по толщине, иногда прерывающийся по длине (неплощный), с порами и трещинами слой. Следовательно, на формирование ИПС оказывает влияние наряду с физико-химической природой материала электродов, гранулометрическим составом продуктов эрозии, электрическими режимами обработки, также и размер катодных пятен. Непрочное сцепление продуктов эрозии и плохие условия формирования упрочнённого слоя имеют место при незначительных размерах катодного пятна, преимущественно хрупком характере разрушения электродов, способствующем образованию хрупких фаз на поверхности электродов. Возможно также влияние взрывных процессов на формирование поверхностного слоя в результате интенсивного химического воздействия материалов электродов и их импульсного удаления в межэлектродный зазор. Импульсное выделение энергии, импульсное воздействие высоких температур и давлений на поверхность электродов также изменяют её состояние и фазовый состав.

Систематические сведения об относительном вкладе перечисленных факторов на эффект повышения твёрдости и износостойкости поверхностного слоя материала катода при

ЭИЛ отсутствуют. На основании анализа литературных данных можно выделить три основных подхода к пониманию процесса упрочнения:

1. Упрочнение поверхности катода происходит за счёт осаждения на ней материала (Me_A) противоположного электрода (анода) [25, 59, 69, 70] (рис. 2.13,1-а). Наибольший эффект упрочнения достигается при использовании материала легирующего электрода с высокой твёрдостью и износостойкостью, материал катода должен быть при этом пластичным [62, 69]. В этом случае можно условно записать: $K_{упр} = f(M_0)$, где $K_{упр}$ – общий эффект упрочнения, M_0 – физико-химические характеристики материала легирующего электрода.

В [25, 62, 64, 71, 72] указывается на формирование переходной зоны за счёт диффузии материалов электродов и образования в поверхностном слое окислов и нитридов, а иногда и взаимодействия материала анода и катода в переходной зоне [18, 35], то есть: $K_v = f(M_0, H_c)$; где H_c – фактор, влияющий на эффект упрочнения за счёт образования в поверхностном слое окислов и нитридов (рис. 2.13,1-б).

Известно [73, 74], что при импульсном тепловом и механическом воздействии, наличии в воздухе O_2 и N_2 происходит изменение структуры слоя (измельчение зерна), способствующее повышению твёрдости ВС. В этом случае $K_v = f(M_0, H_c, H_{p,t})$, где $H_{p,t}$ – фактор, влияющий на эффект упрочнения за счёт изменения структуры и фазового состава при импульсном воздействии температур и давления P^* , T^* (рис. 2.13,1-в).

2. Упрочнение поверхностного слоя происходит за счёт преимущественно диффузии материала анода (Me_A) в поверхностные слои катода ($Me_A \rightarrow Me_K$) (рис. 2.13,2-а) и образования растворов, смесей, химических соединений, нестабильных фаз с очень мелким зерном; дополнительное упрочнение происходит за счёт образования окислов, нитридов (O_2 , N_2) (рис. 2.13,2-б); и импульсного воздействия высоких температур и давлений (рис. 2.13,2-в). Типичным примером такого упрочнения является ЭИЛ металлов и сплавов графитом [59, 62, 63]. Согласно [62, 63] твёрдость БС при ЭИЛ сталей графитом повышается до 1400, 1500 $KГн/мм^2$. В этом случае $K_u = f(M_0, M_2; Me_A + M_2; H_c, H_{p,t})$, то есть коэффициент упрочнения будет определяться физико-химическими свойствами материалов электродов и способностью их к диффузии, образованию соединений, растворов и смесей.

3. Образование и упрочнение слоя за счёт образования зоны совместной кристаллизации ($Me_A + Me_K$) (рис. 2.13,3-а); дополнительное упрочнение за счёт окислов, нитридов (б); и импульсного давления и температур, образования неравновесных, мелкозернистых структур, фаз (рис. 2.13,3-в) [62, 71, 72].

Таким образом, повышение твёрдости и прочности ЛС определяется материалом электродов и режимом обработки. Однако относительное влияние этих факторов на эффект легирования будет различным в зависимости от природы материала электродов и величины электрических параметров.

Анализ представлений о формировании ИПС и эффекта упрочнения отечественных и зарубежных авторов показывает на отсутствие чётких взглядов по этим вопросам. В большинстве случаев утверждается, что эффект упрочнения связан с появлением БС, образование которого может одновременно объясняться как за счёт диффузий материала анода в катод, так и осаждения на поверхности катода материала анода [59, 62]. Такие подходы к объяснению экспериментальных исследований связаны, прежде всего, с отсутствием физико-химических моделей формирования ИПС.

Для изучения влияния импульсных тепловых и механических нагрузок на эффект упрочнения удобно рассматривать воздействие электронных и фотонных потоков на

вещество в условиях электронисковой и лазерной обработки, исключающих влияние переноса вещества. В работах [57, 75, 76], других, показано, что воздействие концентрированных потоков может повысить твёрдость приповерхностных слоёв за счёт фазовых переходов, дробления зерна и т.д. при обработке железа и сталей в несколько раз. В то же время для тугоплавких металлов такого значительного повышения твёрдости не наблюдается.

1	Ме _А	Ме _А + [O ₂ , N ₂]	Ме _А + [O ₂ , N ₂]+ (P*, T*)
	ДЗ	ДЗ	ДЗ
	ЗТВ Ме _К	ЗТВ Ме _К	ЗТВ Ме _К
2	ДЗ: Ме _А	ДЗ: Ме _А + [O ₂ , N ₂]	ДЗ: Ме _А + [O ₂ , N ₂]+ (P*, T*)
	ЗТВ	ЗТВ	ЗТВ
	Ме _К	Ме _К	Ме _К
3	(Ме _А +Ме _К)	(Ме _А +Ме _К)+ [O ₂ , N ₂]	(Ме _А +Ме _К)+ [O ₂ , N ₂]+ (P*, T*)
	ДЗ	ДЗ	ДЗ
	ЗТВ Ме _К	ЗТВ Ме _К	ЗТВ Ме _К
	а)	б)	в)

Рис. 2.13. Общая схема образования и упрочнения ИПС при ЭИЛ за счёт:

1. покрытия более твёрдым материалом (Ме_А); ДЗ – диффузионная зона (Ме_А→ Ме_К, Ме_К→Ме_А); ЗТВ - зона термического влияния (а); дополнительное упрочнение за счёт образования оксидов и нитридов Ме_А (б); и импульсного воздействия высоких температур и давлений P*, T* (в);
2. преимущественно диффузии Ме_А в поверхностные слои Ме_К (Ме_А→Ме_К) (а); а также за счёт образования оксидов, нитридов (O₂, N₂) (б); и импульсного воздействия высоких температур и давлений P*, T* (в);
3. образования зоны совместной кристаллизации (Ме_А+Ме_К) (а); а также за счёт оксидов, нитридов (б); и импульсного давления и температур (в)

Имеются исследования [25, 59, 64, 72] взаимосвязи режимов обработки с качественными характеристиками упрочнённого слоя, однако влияние природы материала электродов на процесс ЭИЛ практически не изучено, что представляется весьма актуальным для прогнозирования свойств упрочнённого слоя и возможности управления процессом его формирования при ЭИЛ.

В любом случае при ЭИЛ происходит взаимодействие материалов электродов с образованием ЛС. Известно несколько гипотез твёрдофазного взаимодействия материалов: энергетическая [77, 78], плёночная [79], рекристаллизационная [80], диффузионная [81, 82], дислокационная [83, 84].

Анализ существующих представлений о твёрдофазном взаимодействии материалов позволил авторам [98] сформулировать трёхстадийный механизм образования соединения, который может быть отнесён и к случаю взаимодействия материалов электродов в процессе ЭИЛ:

1. Возникновение контакта.
2. Активизация контактных поверхностей.

3. Объёмное взаимодействие, наступающее с момента образования активных центров на контактирующих поверхностях, представляющих поля упругих искажений решётки, в частном случае – дефекты структуры (дислокации, вакансии и т.д.). При ЭИЛ критерием окончания третьей стадии может служить рекристаллизация с образованием общих зёрен в зоне контакта.

Таким образом, перечисленные представления о взаимодействии материалов в процессе образования покрытий имеют ограниченное применение для метода ЭИЛ.

Адгезия материалов анода и катода способствует их химическому взаимодействию и может играть наряду с положительной и отрицательную роль схватывания электродов, иногда приводящего даже к свариванию рабочих поверхностей.

Следовательно для разработки критериев выбора и создания электродных материалов необходимо исследование физико-химических характеристик ЛС с параметрами процесса ЭИЛ: материалом электродной пары (анод-катод), режимом электронно-ионной обработки и составом межэлектродной среды. Решение этих вопросов может успешно выполняться только на базе обоснованно выбранной модели процесса ЭИЛ.

Выше рассмотрен эффект упрочнения преимущественно БС. Однако эффект упрочнения всего ИПС будет определяться более сложной характеристикой, учитывающей взаимное влияние состава и свойств БС, ДЗ и ЗТВ.

2.4.3. Механизм формирования ИПС, предложенный Б.Р. и Н.И. Лазаренко

Впервые механизм формирования ИПС при ЭИЛ рассмотрен в работах основоположников метода Б.Р. и Н.И. Лазаренко [25, 31, 32, 56]. В [25] предложена общая схема процесса ЭИЛ, включающая основные элементы механизма формирования ИПС. Она предполагает, что на первом этапе продукты эрозии в расплавленном состоянии летят к поверхности катода и, достигнув его, прилипают или частично внедряются. На втором этапе через раскалённые частицы, лежащие на катоде, проходит второй импульс (во время контакта электродов), сопровождающийся механическим ударом движущейся массы анода. Второй импульс электрического тока при механическом контакте электродов сваривает частицы между собой и прогревает тонкий слой поверхности катода, на котором они лежат. При этом отмечаются диффузия материала анода в катод и химические реакции между материалом анода и катода. Механический удар по раскалённой массе материалов проковывает полученное покрытие, увеличивая его плотность и однородность. В процессе движения жидких частиц к подложке они взаимодействуют с кислородом и азотом воздуха, образуя оксиды, нитриды.

В рассмотренной модели механизма формирования ИПС на учитывается эрозия материала анода и катода, образование на поверхности катода микрованн. Спорным является также утверждение, что диффузия материала анода в подложку происходит под действием только электрического тока, не учитывается также образование ЗТВ.

Пространственно-временные условия формирования ИПС. Количество материала анода, оседающего на катоде, зависит от общего числа импульсов (времени обработки). Эта зависимость в отличие от аналогичной для материала анода, имеет максимум после определённого времени обработки. При этом максимум наступает раньше при большей энергии импульсов и зависит от физико-химической природы материала электродов. После достижения максимального привеса, по мнению авторов, количество оседающего материала в единицу времени резко уменьшается, а затем осаждение прекращается вообще и начинается снятие не только ИПС, но и некоторой части подложки.

На рис. 2.14 представлена типичная зависимость изменения суммарного привеса катода (изменение массы катода) от времени обработки, представляющая собой кривую с максимумом при времени t_0 . В [56] Н.И. Лазаренко впервые предпринята попытка объяснить,

что наличие максимума на линии, выражающей зависимость $M_k=f(t)$ не означает инверсии полярности металла.

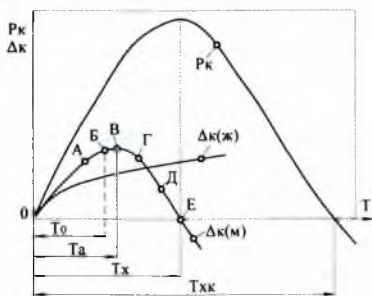


Рис. 2.14. Зависимость изменения массы P_k и привеса Δ_k катода от времени T ЭИЛ: $\Delta_k(м)$ — мягкие режимы; $\Delta_k(ж)$ — жесткие режимы; T_0 — оптимальное время ЭИЛ; T_a — время максимального привеса; T_x — порог хрупкого разрушения легированного слоя, $T_{кк}$ — критический порог разрушения легированного слоя

Это связано с тем, что при определении весовым методом количества вещества, перенесённого с анода на катод, никогда не фиксируется истинная картина протекающего процесса, т.к. искровой разряд сопровождается эрозией обоих электродов.

По мнению Н.И. Лазаренко, при весовом изменении массы катода определяют интегральный эффект от действия двух факторов: “собственного распыления катода” и оседания в нём продуктов эрозии анода. При этом подразумевается, что эрозия материала катода происходит в паровой фазе.

Для рассмотрения механизма изменения массы катода введём обозначения:

Δ'_k — изменение массы катода за один импульс;

Δ^k , — эрозия материала катода за один импульс;

Δ_k — привес катода за фиксированное время, позволяющее с заданной достоверностью измерять изменение массы катода при непрерывном проведении процесса ЭИЛ ($t_a=0,5$; I ; 2 мг/мин);

$\Delta_{зр}^k$ — эрозия материала катода за фиксированное время t_a ;

M_k — суммарный привес катода за время t (где $0 < t < \infty$) при периодическом измерении Δ_k ;

$M_{зр}^k$ — суммарная эрозия катода за время t при периодическом измерении $\Delta_{зр}^k$;

$\Delta_{зр}^k = \Delta^k \cdot f \cdot t_a$; где: f — частота следования импульсов, c^{-1} ;

Δ_k , M_k — определяются весовым методом без учета $\Delta_{зр}^k$, $M_{зр}^k$.

В этом случае полные значения привеса катода за время t_a :

$$\Delta g_k = \Delta_k + \Delta_{зр}^k; \quad \Delta_a \cdot K = \Delta_k + \Delta_{зр}^k;$$

где: $\Delta_a \cdot K$ — эрозия анода; K — коэффициент переноса за t_a ; Δ_a — полные значения суммарного привеса катода за время t .

$$g_k = M_k + M_{зр}^k;$$

с другой стороны: $g_k = M_a \cdot K$, где: M_a — эрозия материала анода; K — коэффициент переноса материала анода на катод. Следовательно:

$$M_a \cdot K = M_k + M_{зр}^k. \quad (2.53)$$

Уравнение (2.53) $M_a \cdot K = M_k + M_{зр}^k$ определяет массоперенос при ЭИЛ.

Но мнению автора [56], изменение M_k (Δ_k) связано с изменением соотношения M_c : K - M_c^* на различных этапах ЭИЛ. На участке ОБ Δ_k положительная и M_k увеличивается. На втором участке (ВГ) $\Delta_k \approx \Delta_c^*$, т.е. и M_k остается почти без изменения.

На участке ГЕ $\Delta_k < \Delta_c^*$, то есть Δ_k становится отрицательной и M_k уменьшается и при некотором T_0 масса образца становится меньше первоначального. Далее происходит распыление уже самого материала катода. Причиной такого изменения массы катода являются химические реакции. В качестве максимально возможного удельного времени обработки рекомендуется выбирать время T_0 соответствующее точке Б, когда увеличение не даёт прибавления массы образца. Однако эти данные не позволяют сделать вывод о характере формирования ИПС.

Механизм образования ИПС при воздействии импульсами в определённую точку поверхности катода.

В результате действия единичного искрового разряда на поверхности катода образуется лунка с несколько приподнятыми краями над первоначальной поверхностью. Размер лунки зависит от физико-химической природы материала электродов, энергии импульсов и межэлектродной среды. Так, в [32] показано, что объём лунки, её геометрические размеры, полученные при воздействии единичными импульсами в режимах ЭИЛ, зависят от степени локализации валентных электронов в устойчивые d^2 -конфигурации [19]. То есть с повышением доли локализованных электронов, объединённых в устойчивые конфигурации, объём лунки уменьшается от металлов IV группы к металлам V и VI групп. При воздействии единичного импульса на поверхности катода образуются БС, ДС и ЗТВ. При формировании ИПС важнейшим является рассмотрение двух вопросов:

1. Закономерности формирования ИПС при многократном воздействии в одну точку поверхности катода.
2. Закономерности формирования ИПС при воздействии единичных импульсов при перемещении анода вдоль поверхности катода с различной траекторией и скоростью.

В [80] показано, что, если искровые импульсы многократно действуют в одну точку, то на катоде образуется не слой перенесённого материала, как это следовало ожидать, а сильно увеличенная в размерах лунка (рис. 2.15).

С повышением числа импульсов, энергии импульса, геометрические размеры лунки (диаметр D , высота B , объём V) увеличиваются, а на образованной поверхности наблюдается несплошная БС.

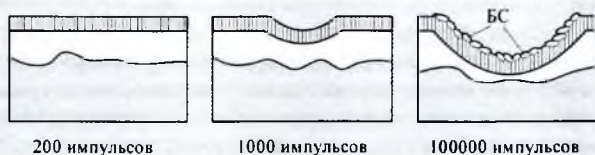


Рис. 2.15. Схема изменения рельефа поверхности катода при ЭИЛ с различным числом импульсов

В связи с обнаруженной закономерностью формирования ИПС при ЭИЛ в одной точке на катоде делается вывод, что для получения качественного покрытия необходимо постоянно перемещать легирующий электрод вдоль обрабатываемой поверхности с шагом $1/4$ диаметра лунки.

Однако приведённые данные противоречат результатам исследований при ЭИЛ "заторможенным" электродом (при ЭИЛ одной точки поверхности катода) из легкоплавких материалов [68]. Очевидно, характер формирования ИПС будет определяться соотношением температур плавления материала анода ($T_{пл}^a$) и катода ($T_{пл}^k$). При $T_{пл}^a/T_{пл}^k > 1$ ЭИЛ в одну точку поверхности катода будет приводить к образованию лунки, при $T_{пл}^a << 1$ на поверхности катода будет образовываться слой (выступ) перенесённого материала.

2.4.4. Механизм формирования поверхностного слоя при ЭИЛ, предложенный И.З. Могилевским

При ЭИЛ поверхность катода в области воздействия искрового разряда (катодное пятно), по мнению Могилевского И.З. [62, 63], расплавляется. В расплавленную зону поступает вещество материала анода, которое может либо диффундировать, либо перемешиваться и растворяться в этой зоне. После кристаллизации верхнего слоя он представляет структуру литья с равным химическим, фазовым составом по глубине. В пользу образования этого слоя из жидкого состояния, по мнению Могилевского, указывает факт появления в слое шаровидных пор.

В некоторых случаях верхняя часть этого слоя состоит только из материала анода (например, при упрочнении твёрдым сплавом Т15К6). Кристаллизация ИПС происходит со скоростью не ниже 10 °С/с. В этом случае слой представляет крайне неравновесную мелкозернистую систему и при его травлении металлографическими реактивами, предназначенными для материала основы, микроструктура ИПС не выявляется и представляет, как правило, белую полосу или так называемый белый слой (БС).

По мнению [62, 63], ИПС после ЭИЛ состоит из БС и переходной зоны (подслоя). БС образуется на поверхности металлов не только при ЭИЛ, но и при шлифовании сталей, трении деталей машин, ударе "бабы" по стальному образцу, при импульсном воздействии механических нагрузок и температур (лазерная, электроконтактная, ультразвуковая обработка материалов).

Однако при ЭИЛ условия образования БС значительно отличаются от условий образования такого слоя при других процессах более высокими значениями температур, давлений, а также высокими скоростями нагрева и охлаждения, бомбардировкой поверхности электродов паровой, жидкой и твёрдой фазами локальных участков их поверхности. Что должно приводить к образованию крайне неравновесных структур в приповерхностных слоях с очень мелким зерном и даже аморфных фаз [85].

Отмечается, что при образовании БС в различных его местах структура неодинакова. Так, в ИПС при ЭИЛ графитом железа и сталей форма и размер игл мартенсита неодинаковы. Это объясняется тем, что величина энергии отдельных электрических импульсов в процессе ЭИЛ различна. Вследствие этого температура и количество теплоты на поверхности слоя могут сильно колебаться, приведя к неодинаковой толщине БС в подслое.

Переносимый с анода материал диффундирует, а также механически перемешивается вследствие действия ударной волны. При этом диффузия материала анода отмечается за пределами БС. С повышением энергии в импульсе, когда давление в ударной волне повышается, и значительная часть расплавленного металла выбрасывается в окружающую среду, на поверхности остаётся сравнительно тонкий БС.

Характер формирования ИПС существенно зависит от материала легирующего электрода. Так, при ЭИЛ графитом структура слоя состоит из белых игл первичного

цементита на фоне эвтектики (ледебурита). Однако размер этих игл по глубине уменьшается. Это объясняется начальным перегревом и малой скоростью охлаждения металлов у поверхности через конвекцию и излучение.

При обработке сталей твёрдым сплавом БС также представляет структуру литья с разным составом по глубине. При этом верхняя часть БС состоит из чистого W вследствие выгорания углерода, что вызывает снижение твёрдости слоя. В верхней части слоя находятся самые мелкие кристаллы, противоположно тому, что наблюдалось при ЭИЛ графитом. Это связано с тем, что при ЭИЛ твёрдым сплавом скорость кристаллизации больше у поверхности вследствие того, что твёрдый сплав при плавлении нагревается до очень высокой температуры. При этом скорость остывания материала покрытия до температуры кристаллизации вольфрама значительно больше в верхней части слоя, чем в нижней, в которой остывание идёт через основной металл. В связи с этим в верхней части БС наблюдаются равновесные, наиболее мелкие кристаллы, размеры которых увеличиваются в глубь основы.

Ниже БС, в подслое, наблюдается диффузия материала анода. Однако отмечается и встречная диффузия элементов материала основы в поверхностный слой. Так, при ЭИЛ твёрдым сплавом Со успевает продиффундировать из БС в основу на значительную глубину (>40 мкм).

2.4.5. Механизм формирования поверхностного слоя, предложенный Л.С. Палатником

Л.С. Палатником с сотрудниками [60, 61] изучались единичные следы, оставляемые отдельными каналами искры непосредственно на монокристаллах, используемых в качестве анода и катода. Единичные следы получались при разрядах в атмосфере воздуха, при этом оказалось, что в одну полуволну разрядного тока разряд не является одноканальным, так как оставляет много единичных следов на поверхности металла. На всех исследуемых металлах: Bi, Sb, Pb, Sn, Cd, Zn, Mg, Cr, Al, Ag, Fe, Ni, Cu, Mo, W при всех исследуемых режимах обработки, лунки образованы на катоде в результате механического разрушения поверхности. Форма лунок зависит от кристаллографической ориентации грани монокристалла или зерна в поликристалле.

Профиль катодной лунки состоит из обрывистых террасоподобных спусков вследствие явления "откола" частиц металла по плоскостям спайности. Катодная лунка не носит следов явного оплавления (как это было на аноде), но, как правило, края её окаймлены тонким венчиком оплавленного металла. Зона деформации распространяется за пределы участка, поражённого разрядом. По расположению следов пластической деформации, она выглядит так же, как если бы деформация производилась сосредоточенной механической нагрузкой. Различный характер лунок на аноде и катоде объясняется различным действием искрового разряда на их поверхности. На аноде область, поражённая отдельным каналом искры, значительно больше, чем на катоде. Поэтому на аноде импульсное давление опадает значительно медленнее во времени, чем на катоде. Тогда на первый план выступает явление плавления, а эффект "откола" играет второстепенную роль.

Исследовались структурные превращения в поверхностном слое различных металлов (более 100 сочетаний разноимённых электродов), подвергшихся электроискровой обработке на воздухе ($U=110$ В, $I_{кв}=2$ А, $C=20-280$ мкФ).

Установлены следующие виды переноса и взаимодействия веществ электродов при ЭИЛ [12].

1. Образование покрытий на катоде из материала анода.
2. Образование сплавов (смесей, твёрдых растворов или интерметаллидов) в поверхностном слое катода в результате взаимной диффузии элементов катода и анода.
3. Отсутствие переноса на катод, т.е. перенос вещества с катода на анод с образованием покрытий.

Утверждается, что при перемене полярности электродов, а также изменений других условий ЭИЛ, вид взаимодействия в большинстве случаев не меняется.

На основе проведённых экспериментов предлагается критерий переноса и взаимодействия, выраженный отношением τ_1/τ_2 , где: τ_1 и τ_2 – периоды, соответствующие начальным стадиям возникновения очагов плавления и интенсивного испарения в “рабочих объёмах” электродов 2 и 1. При этом:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{c_1 \cdot \rho_1 \cdot \lambda_1 \cdot (T_1 - T_0)^2}{c_2 \cdot \rho_2 \cdot \lambda_2 \cdot (T_2 - T_0)^2}$$

где: T_0 – температура среды (начальная температура электрода),

T_1 – температурное поле, $c\rho$ – теплоёмкость единицы объёма. Формула может служить приближённым критерием указанных 3-х видов взаимодействия между двумя электродами:

1. При $\tau_1 \ll \tau_2$ пары 1-го электрода конденсируются, образуя покрытие на твёрдой поверхности 2-го электрода, т.к. интенсивное испарение 1 наступает значительно раньше, чем 2.

2. При $\tau_1 \approx \tau_2$ возможно образование сплава между 1 и 2 в поверхностном слое 2, т.к. процессы интенсивного испарения 1 и 2 происходят одновременно.

3. $\tau_1 \gg \tau_2$ соответствует 3-му взаимодействию. Вероятность образования сплавов увеличивается по мере ослабления неравенств $\tau_1 \ll \tau_2$. Например, при $\tau_1 \gg \tau_2$ на Fe, Cu и других металлах образуются покрытия Bi, Cd, Pb. При $\tau_1 \approx \tau_2$ образуются твёрдые растворы Fe-C, Fe-Cr, Fe-Co, Fe-Ni, Cu-Co, Cu-Ni, интерметаллические соединения FeBe₂, FeAl, Cu₃Be₂ или двухфазные смеси Fe + Si, Fe+Ag, Ni+Ag. При $\tau_1 \gg \tau_2$ переноса Fe, Co, Ni и других элементов в поверхностный слой образцов Sn, Pb, Cd не наблюдалось.

2.4.6. Механизм формирования поверхностного слоя, предложенный Н.К. Мицкевичем

В соответствии с [33, 34] перенос материала анода на катод осуществляется в жидкой и паровой фазах. В случае, если перенос материала будет осуществляться только в паробразной фазе, поверхностный слой будет образовываться по законам неравновесной кристаллизации с наложением диффузионных эффектов, т.е. процесс, как утверждают авторы, приближается к плазменному напылению.

В случае переноса материала в жидкой фазе образование слоя будет происходить аналогично тому, что происходит при электродуговой наплавке металлов. В реальном процессе ЭИЛ наиболее типичен случай переноса вещества анода в паровой и жидкой фазах, при котором происходит интенсивное распыление материала обрабатываемого электрода. Избыточная энергия импульсных разрядов приводит к частичному разрушению подложки, появлению мельчайших частиц металла на её поверхности, препятствующих образованию покрытия. Наилучшие условия формирования поверхностного слоя наблюдаются при отсутствии обильного испарения материала электрода, а следовательно, отсутствии распыления и окисления жидкого металла. Оптимальным условием формирования

поверхностного слоя является также использование “заторможенного” электрода, т.е. перемещение электрода только перпендикулярно упрочняемой поверхности. Это связано с тем, что в результате искрового разряда на упрочняемой поверхности образуются выступы, на которых будут возбуждаться последующие разряды, при этом все точки вновь образованной поверхности формируются по эквидистанте к профилю легирующего электрода.

Однако это утверждение автора противоречит данным [32], когда при ЭИЛ “заторможенным” электродом с повышением числа импульсов получалось не повышение толщины слоя, а все увеличивающаяся в размерах лунка.

Для получения качественных толстослойных покрытий необходимо учесть ряд внутренних факторов процесса, препятствующих нанесению материала и создать условия, способствующие обильному переносу. К числу таких факторов, по мнению авторов [68, 70], следует отнести обеспечение эрозии материала анода преимущественно в капельножидкой фазе, т.е., по возможности, уменьшить содержание в продуктах эрозии паровой фазы, распыляющей капельножидкую фазу.

Для создания условий интенсивного переноса на катод материала анода и прочного сцепления с основой необходимо, чтобы процессы на электродах носили резко асимметричный характер, в первую очередь, асимметрия должна проявляться в распределении температуры вдоль межэлектродного промежутка. Необходимы такие термические условия, чтобы частицы материала анода легко отрывались от него и легко сваривались с деталью. Для этого частицы металла со стороны детали должны охлаждаться быстрее, чем со стороны анода. В связи с этим можно сделать вывод о необходимости тщательного изучения эрозии материала анода и продуктов эрозии с целью выбора оптимальных условий ЭИЛ, когда будет обеспечиваться наибольший выброс материала в жидкой фазе. Следовательно, необходимо обеспечить различную температуру электродов. Авторы [68] утверждают, что весьма важным является сваривание частицы с основой и образование переходного слоя со свойствами, близкими свойствам материала анода. После образования этого слоя процесс нанесения материала анода будет происходить на катоде из того же материала. Поддержание требуемого температурного режима на электродах может осуществляться регулированием интенсивности введения потока энергии за счет изменения частоты следования импульсных разрядов. При этом необходимо создать условия “замкнутости” рабочей зоны, т.е. не перемещать электрод по обрабатываемой поверхности. В этом случае наблюдается непрерывное повышение количества осужденного материала. В данном случае на процесс формирования упрочненного слоя оказывает влияние так называемый “геометрический фактор”. С появлением на упрочняемой поверхности одного или нескольких выступов на них будет осаждаться материал, эродированный при последующих импульсах. При отсутствии перемещения легирующего электрода все точки вновь образованной поверхности будут эквидистантны профилю рабочей поверхности легирующего электрода.

Авторы указывают на значительную роль загрязнений поверхности при формировании поверхностного слоя. Основным видом загрязнений считается мелкодиспергированный металл, капельки которого сохраняют шаровидную форму. Загрязнения оказывают значительное влияние на сплошности, покрытия, препятствуя соединению между собой более крупных частиц переносимого металла. В результате ЭИЛ обрабатываемая поверхность оказывается покрытой крупными шарообразными каплями, между которыми находятся загрязнения.

Следовательно, формирование поверхностного слоя, по мнению авторов, осуществляется жидкими каплями и последовательными наслаениями.

Авторами изучался процесс массопереноса вещества электродов [33]. В случае если анодом являлась бронза, то через $(10 \dots 15 \cdot 10^{-6} \text{ с})$ на катод, по данным [4], при ЭИЛ искровой разряд имеет контактное начало. При иницировании разряда в точке контакта, за счёт большой плотности выделившейся энергии происходит тепловой взрыв, обеспечивающий предварительную очистку поверхности. Образование тонкой плёнки расплава на поверхности катода уже в стадии взрыва контактных точек будет способствовать процессу легирования как диффузионным путём, так и путём механического перемешивания перенесённого с анода материала с материалом катода.

Для изучения динамики разряда использована методика скоростной, фоторегистрации быстротекущих процессов. Авторы отмечают, что процессы на электродах и в межэлектродном промежутке (МЭП) различаются при значениях менее $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. При больших значениях хорошо прослеживаются как приэлектродные процессы, так и внутриплазменные и связь их с типом электродных пятен, а, следовательно, и характером образования покрытия.

Экспериментальные исследования проведены преимущественно с электродами, имеющими сравнительно низкую температуру плавления ($T < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Они не могут объяснить ряд экспериментальных данных по формированию ИПС с использованием тугоплавких металлов и соединений.

2.4.7. Механизм эрозивно-хрупкого разрушения ИПС

Начиная с 1970 г. [36, 86, 87] развивалась модель хрупкого разрушения ИПС, которая в настоящее время, с учётом влияния на его формирование эрозии материала катода, получила наименование эрозивно-хрупкого разрушения. Модель базируется на результатах экспериментальных исследований кинетики массопереноса материала на катод и обратно, металлографического, химического, фазового состава ИПС, гранулометрического анализа продуктов эрозии, а также исследований топографии легированной поверхности и физико-химических свойств ИПС в процессе ЭИЛ.

При практическом использовании процесса ЭИЛ интерес представляют, прежде всего, физико-химические и эксплуатационные свойства ИПС. Для оценки влияния материала электродов и режимов обработки на эффект легирования, на наш взгляд, необходимо применение коэффициента эффекта (эффективности) легирования $\mathcal{E}_л$. Коэффициент эффекта легирования определяется по отношению к определённому свойству ИПС (например, $\mathcal{E}_л^p$, $\mathcal{E}_л^n$, $\mathcal{E}_л^s$ – эффект легирования по повышению твёрдости, износостойкости, коррозионной стойкости соответственно).

Модель предполагает, что свойства слоя зависят, прежде всего, от структуры слоя (макро-, микро-, структуры атомной, кристаллической, электронной), фазового и химического состава, то есть:

$$\mathcal{E}_л^n = f(c) + f(\phi);$$

где: $\mathcal{E}_л^n$ – коэффициент эффекта легирования n-го свойства ИПС.

$f(c)$ – вклад в эффект легирования за счёт изменения структуры ИПС.

$f(\phi)$ – вклад в эффект легирования за счёт изменения фазового и химического состава ИПС.

Относительное влияние каждого вклада в эффект легирования будет определяться, прежде всего, физико-химической природой материалов электродов и электрическими параметрами обработки. В общем случае влияние $f(c)$ с повышением U возрастает. С повышением тока короткого замыкания и уменьшением U возрастает роль $f(\phi)$. Этот вывод согласуется с выводами [22, 25] и подтверждается экспериментами [64].

Модель исходит из необходимости рассмотрения во взаимосвязи изменения структуры, а также состава ИПС в процессе ЭИЛ. При этом для изучения закономерностей формирования ИПС необходимо последовательное изучение его структуры:

1. Макроструктуры (количество и распределение перенесённого материала на поверхности катода, распределение и геометрические параметры эрозийного разрушения, толщина слоя, его шероховатость, напряжения I рода).

2. Микроструктуры (сплошность слоя, обычно при поперечном срезе ИПС, характер его взаимодействия с материалом основы, пористость границы зёрен, распределение фазовых составляющих слоя).

3. Атомной структуры (плотность дислокаций, плоские и точечные дефекты).

4. Кристаллической структуры (динамика решётки, её параметры).

5. Электронной структуры ИПС (электронное состояние материала ИПС).

В настоящее время при изучении формирования ИПС используют первые два вида структур и, особенно, изучение количества перенесённого материала, определяющего в общем случае толщину ИПС,

При изучении состава слоя различают изменение состава ИПС:

1. Химического состава слоя.

2. Фазового состава слоя.

Изменение фазового, химического состава и структуры приповерхностных слоёв электродов в процессе ЭИЛ приводит к образованию вторичных структур (ВС). Следует отметить, что понятие ИПС более общее, чем ВС, и включает образование на поверхности катода слоя за счёт осаждения материала противоположного электрода. Образование ВС обусловлено импульсным воздействием искрового разряда, взаимодействием материала электродов с элементами межэлектродной среды, а также с материалом противоположного электрода. Образование в поверхностных слоях электродов оксидов нитридов, интерметаллидов, а также аморфных и мелкокристаллических структур приводит к повышению ковалентности межатомной связи материала. Это способствует также повышению внутренних напряжений и периодическому хрупкому разрушению ВС.

Процесс образования ВС, её свойства, толщина будут различными для анода и катода и определяются термомеханической напряжённостью поверхности электродов (g_n), их физико-химической природой, частотой следования импульсов (f) и временем обработки (t).

С учётом периодического разрушения ВС можно записать для анода:

$$H_{BC}^a = K_a^* \cdot \frac{g_a \cdot I}{5^a \cdot \alpha_a^2} \cdot (\sin t + 1),$$

для катода:

$$H_{BC}^k = K_k^* \cdot \frac{g_k \cdot I}{5^k \cdot \alpha_k^2} \cdot (\sin t + 1),$$

где: H_{BC}^a, H_{BC}^k – толщина вторичной структуры на аноде и катоде, соответственно.

K_a^*, K_k^* – коэффициенты пропорциональности для анода и катода, соответственно.

При отсутствии на поверхности осаждённого материала (рис. 2.1):

$$H_{BC}^a = \Delta h, H_{BC}^k = L + \Delta h.$$

В зависимости от условий образования ВС на аноде и катоде процесс формирования поверхностного слоя можно подразделить на три основных этапа:

1. Однократное воздействие искрового разряда на поверхность анода и катода.
2. Однократное воздействие искрового разряда на поверхность катода и воздействие этого разряда на предварительно обработанную другими искровыми разрядами поверхность анода.
3. Многократное воздействие искрового разряда на поверхность анода и катода.

В случае однократного воздействия искрового разряда на поверхность электродов процесс формирования ИПС будет определяться соотношением теплофизических характеристик материала анода и катода. При значениях α_a^* , $K > 1$ на аноде и катоде будут образовываться лунки в результате хрупкого разрушения. Объём лунки пропорционален эрозионной стойкости материалов анода: $\Pi_a = \rho_a \cdot c_a \cdot \lambda_a \cdot T_a^2$ и катода: $\Pi_k = \rho_k \cdot c_k \cdot \lambda_k \cdot T_k^2$.

При использовании материалов электродов с α_a^* , $K < 1$ формирование лунок будет происходить преимущественно за счёт испарения и плавления материала электродов, размеры которых будут обратно пропорциональны эрозионной стойкости материала (Π).

В зависимости от соотношения теплофизических свойств материала анода и катода возможны два предельных случая: преимущественная эрозия материала: либо анода, либо катода. В случае если $\Pi_a \leq 10$, можно ожидать преимущественной эрозии материала анода, переноса продуктов эрозии на катод и формирование ИПС. При значениях температур плавления близких по величине ($T_a \approx T_k$) на формирование ИПС оказывает значительное влияние соотношение теплопроводности материала электродов. Использовался критерий $\Pi^1 = \chi_a / \chi_k$, характеризующий процесс массопереноса. При $\Pi^1 \leq 1$ наблюдается положительный привес катода, а при $\Pi^1 \geq 1$ – разрушение материала катода. При этом если $\Pi^1 > 5 \dots 6$, в большинстве случаев наблюдается $\Sigma \Delta_k > 0$. Для случая 2 указанные закономерности сохраняются, однако необходимо учитывать изменение эрозионной стойкости за счёт образования вторичной структуры (ВС) на поверхности:

$$\Pi^1 = \rho'_a \cdot c'_a \cdot \lambda'_a \cdot (T'_a)^2,$$

где: ρ'_a , c'_a , λ'_a , T'_a – плотность, теплоёмкость, теплопроводность, температура плавления материала анода, соответственно.

В третьем случае будет изменяться состав поверхности катода, то есть:

$$\Pi^1 = \rho'_k \cdot c'_k \cdot \lambda'_k \cdot (T'_k)^2,$$

что будет способствовать хрупкому разрушению ИПС.

Нами впервые предложена идея хрупкого разрушения ИПС под действием импульсных, термомеханических нагрузок при ЭИЛ, подтверждённая комплексным изучением кинетических зависимостей привеса катода, металлографическим, электронно-микроскопическим исследованиями его поверхности при ЭИЛ материалами разных классов, а также рентгеноструктурными исследованиями напряжённого состояния поверхности Мокатодов. Циклический характер изменения во времени привеса катода, а также корреляция кинетических зависимостей Δ_k , величины микронаскажений кристаллической решётки, размера областей когерентного рассеивания и морфологии поверхности свидетельствует, что с ростом t происходит накопление внутренних напряжений в ИПС, которые релаксируют в момент t_k с последующим хрупким разрушением поверхностного слоя, проявляющимся в снижении привеса. Хрупкое разрушение ИПС подтверждается дискретным характером формирования поверхностной структуры. Она периодически изменяется со временем обработки за счёт конкурирующего влияния процессов разрушения отдельных участков под

воздействием различного рода напряжений и залечивания новыми порциями, жидкой фазы. Количество участков хрупкого разрушения с ростом t возрастает, а затем при $t > t_k$ – стабилизируется.

На основании изложенного, предложено общее выражение привеса, учитывающее перенос материала анода на катод, эрозию материала катода от единичного искрового разряда и его хрупкое разрушение под воздействием циклических нагрузок.

Влияние вторичной структуры и напряжённого состояния ИПС определяет кинетическую зависимость привеса кинетическую, стационарную и комбинированную.

Таким образом, в общем случае процесс формирования ИПС можно разделить на три этапа: на первом этапе ($t \leq 1$ мин/см²) формирование ИПС определяется преимущественно количеством эродированного материала, на втором – структурной приспособляемостью ($t \leq t_k$), влиянием образования вторичной структуры материала анода и напряжённым состоянием ИПС, на третьем – устойчивого привеса ($t > t_k$), – напряжённым состоянием ИПС и физико-химическими свойствами вторичной структуры.

Для оценки эффективности процесса формирования ИПС предложен критерий γ , учитывающий K и Δ_k до порога его хрупкого разрушения t_k .

Суммарный привес и порог хрупкого разрушения, эффективность γ наибольшие при ЭИЛ металлами, образующими неограниченные твёрдые растворы с материалом катода. Особенно это проявляется при ЭИЛ железа хромом, что сопровождается формированием ИПС высокой сплошности с низкими значениями внутренних напряжений и наибольшим сцеплением с подложкой. Поэтому уменьшение t_k хрома и повышение его прочностных свойств является актуальной задачей. Перспективным в этом отношении, как это было показано нами, является использование добавок MgO и карбидов Nb, Ta.

На формирование слоя оказывает также влияние межэлектродная среда и температура хладноломкости материала электродов, особенно при термомеханическом ЭИЛ. Её увеличение при ЭИЛ в воздухе за счёт растворения кислорода и образования хрупких оксидов приводит к уменьшению γ и t_k .

На образование фаз в ИПС переходных металлов влияет их химическая природа. Так, при ЭИЛ графитом вероятность карбидообразования уменьшается от Me^{IV} к Me^{VI} групп вследствие усиления электронной локализации на d -состояниях.

В отличие от металлов при ЭИЛ тугоплавкими соединениями преобладающее влияние на формирование ИПС оказывает гранулометрический состав продуктов эрозии. Поэтому для тугоплавких соединений характерно увеличение K , t_k , эффективности с ростом их эрозионной стойкости, при которых в составе продуктов эрозии повышается вклад жидкой фазы. Во всём диапазоне величины: t_k , K , эффективность γ возрастают от Me^{IV} к Me^{VI} по мере ослабления ковалентных $Me-X$ связей, которое уменьшает роль хрупкого разрушения в формировании ИПС.

2.5. Математическая модель определения температурного поля при ЭИЛ

2.5.1. Нелинейная модель температурного поля

Дальнейшее развитие метода ЭИЛ и его практическое использование (оптимизация параметров разряда, теплофизических свойств материалов и получение поверхностных слоёв с заданными свойствами) сдерживается отсутствием численных методов расчёта температурных полей в рабочих поверхностях. Задача осложняется тем, что метод ЭИЛ

отличается от других электрофизических методов сложностью протекающих на рабочих поверхностях и в межэлектродном промежутке комплекса физических явлений, для которого математическое описание отсутствует.

В работах [76, 88, 89] впервые предпринята попытка создания математической модели определения температурного поля в поверхностном слое катода в процессе ЭИЛ.

Предложены исходные математические ограничения. Рассматривается задача нагрева прямоугольного параллелепипеда: $Q = \{(-a, a) \times (-b, b) \times (-c, c)\}$ в декартовой системе координат при ЭИЛ. Источником тепла является тепловой поток: $q(x, y, t)$, возникший в результате электронискового разряда между электродом и катодом (параллелепипедом), а также большое количество сильно нагретого металла в виде капли: $Q_i, i = \overline{1, N}$, которая отрывается от электрода и падает на поверхность $Z=0$ (XOY). Предполагается, что за один искровой разряд капли образуются последовательно, равномерно заполняя некоторую часть поверхности: $\partial x, \partial y$ (рис. 2.16). Путём периодического во времени перемещения электрода над поверхностью достигается полное её покрытие.

В математическом плане исследование теплового процесса – нагрева параллелепипеда и остывание капель Q_i за некоторый фиксированный промежуток времени от начала периода приводит к необходимости рассмотрения следующей начально-краевой задачи:

$$\lambda_n \Delta T_0 - C_n \rho_n \frac{\partial T_0}{\partial t} = 0, \vec{x} \in Q, t_0 < t < t^n,$$

$$\lambda_k \Delta T_i - C_k \rho_k \frac{\partial T_i}{\partial t} = 0, \vec{x} \in Q, t_0 < t < t^k,$$

$$T_0|_{t=0} = \Phi_0(\vec{x}), \vec{x} \in Q, T_i|_{t=0} = \Phi_i(\vec{x}), \vec{x} \in Q_i, i = \overline{1, N},$$

$$\left. \frac{\partial T_0}{\partial x} \right|_{x=\pm a} = 0, \left. \frac{\partial T_0}{\partial y} \right|_{y=\pm b} = 0, \left. \frac{\partial T_0}{\partial z} \right|_{z=\pm c} = 0;$$

$$\lambda_n \frac{\partial T_0}{\partial z} + \alpha_n (T_0 - T_{cp}) = 0, z = 0, (x, y) \in U_{i=1}^N \Omega_i \quad (2.54)$$

$$T_0 = T_i, \lambda_n \frac{\partial T_0}{\partial z} = \lambda_k \frac{\partial T_i}{\partial z}, z = 0, (x, y) \in U_{i=1}^N \Omega_i;$$

$$\lambda_k \frac{\partial T_i}{\partial z} + \alpha_k (T_i - T_{cp}) = -q(T_i), (\vec{x}) \in \partial Q_i, z > 0. \quad (2.55)$$

Здесь: $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \lambda_n, \lambda_k, C_n, C_k, \rho_n, \rho_k$ – теплофизические

характеристики, соответственно, параллелепипеда и капель.

$$\Omega_i = Q_i \cdot n \{z = 0\}, \Omega_i = \overline{\Omega}_i \partial \Omega_i, Q_i = \{(a_{1i} + a_{2i}) \cdot (b_{1i}, b_{2i}) \cdot (0, a)\},$$

где: n – внешняя нормаль к ∂Q_i ; для $Z=0, q(T) = k\sigma T^4$ – нелинейное излучение по закону Стефана-Больцмана.

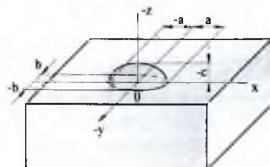


Рис. 2.16. Исходная расчётная схема

Поскольку размеры капель малы, то их форма не имеет существенного значения. Поэтому в данной модели они приняты в виде параллелепипеда.

Если же в качестве источника тепла выступает только заданный поток q , то математическая модель такого процесса является линейной и представляется в виде:

$$\begin{aligned} \lambda_n \Delta T_0 - C_n \rho_n \frac{\partial T_0}{\partial t} &= 0, \bar{x} \in Q, 0 < t < t_0; \\ T_0|_{t=0} &= \psi_0(x), \bar{x} \in Q; \\ \frac{\partial T_0}{\partial x} \Big|_{x=\pm a} &= 0, \frac{\partial T_0}{\partial y} \Big|_{y=\pm b} = 0, \frac{\partial T_0}{\partial z} \Big|_{z=\pm c} = 0; \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$\lambda_n \frac{\partial T_0}{\partial x} + \alpha_n (T_0 - T_{cp}) = 0, z = 0, (x, y) \in U_{i=1}^N \Omega_i;$$

$$\frac{\partial T_0}{\partial t} - q_0(x), z = 0, (x, y) \in U_{i=1}^N \Omega_i;$$

где: t_0 – время действия потока до появления на поверхности расплавленных капель. В этой задаче сделано предположение, что основание потока совпадает с основанием капли.

Сложность задачи (2.54) обусловлена тем, что она, во-первых, определена в сложной области $\bar{Q}U(U_{i=1}^N Q_i)$, содержащей многие “возмущающие” включения Q_i , число которых увеличивается при каждом новом электроискровом разряде. Во-вторых, нелинейная и, в-третьих, трёхмерная. Рядом сложностей можно избежать при некоторых дополнительных гипотезах задачи. Будем считать, что размеры капель малы. Тогда, очевидно, температура внутри объёма капли почти постоянна и существенно изменяется только во времени t . Это даёт возможность усреднить задачу по объёмам Q_i , сведя её только для области Q_0 .

В результате перехода к новым переменным:

$$U = T - T_{cp}, U_i = T_i - T_{cp}, \tau = a_0^2 t, a_0^2 = \lambda_n / (C_n \rho_n)$$

и усреднения задачи по объёмам Q_i , приходим к следующей задаче для параллелепипеда Q :

$$\begin{aligned} \Delta U - \frac{\partial U}{\partial \tau} &= 0, \bar{x} \in Q, \tau_0 < \tau < \tau^*; \\ U|_{\tau=\tau_0} &= \varphi(\bar{x}), \bar{x} \in QU(U_{i=1}^N \Omega_i); \\ \frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x=\pm a} &= 0, \frac{\partial U}{\partial y} \Big|_{y=\pm b} = 0, \frac{\partial U}{\partial z} \Big|_{z=\pm c} = 0, \\ \frac{\partial U}{\partial z} + h_0 U &= 0, z = 0, (x, y) \in U_{i=1}^N \Omega_i; \\ \frac{\partial U}{\partial z} + h_0 U &= h_0 U + q_0 - \left[C_0 \frac{\partial U}{\partial \tau} + C_1 U + C_2 f(U) \right] \\ z = 0, (x, y) &\in U_{i=1}^N \Omega_i. \end{aligned} \quad (5.57)$$

Здесь:

$$\varphi(\bar{x}) = \begin{cases} \varphi(\bar{x}), \bar{x} \in Q \\ \varphi_i(x, y), z = 0, (x, y) \in \Pi_{i=1}^N \Omega_i \end{cases}$$

$$\varphi(\vec{x}) = \varphi(\vec{x}) - T_{cp}; \varphi_i(\vec{x}) = \varphi_i(\vec{x}) - T_{cp};$$

$$\tau_0 = a_0^2 t_0; \tau^* = a_0^2 t^*; c_0 = \frac{\lambda_n}{\lambda_k} \cdot \frac{c_k \rho_k}{c_n \rho_n} d. \quad (5.58)$$

$$c_1 = \frac{h_1}{\gamma_1} \left(1 + 2d \frac{\Delta a_i + \Delta b_i}{\Delta a_i \Delta b_i} \right); \quad c_2 = \frac{1}{\gamma} \left(1 + 2d \frac{\Delta a_i + \Delta b_i}{\Delta a_i \Delta b_i} \right);$$

$$\gamma_1 = \lambda_n / \lambda_k; \quad h_1 = \alpha_k / \lambda_k; \quad f(U) = k_T / \lambda_k (U + T_{cp})^4;$$

$$\Delta a_i = a_{2i} - a_{1i}; \quad \Delta b_i = b_{2i} - b_{1i}.$$

Следующее упрощение задачи (2.57) будет состоять в том, что сложный нелинейный теплообмен между каплей и параллелепипедом заменим линейным теплообменом:

$$\frac{\partial U}{\partial x} + h_0 U = \psi(t), \quad (x, y) \in \bigcup_{i=1}^N \Omega_i;$$

предварительно исследовав нелинейную задачу теплообмена между только одной среднестатистической каплей Q_i и параллелепипедом Q_n , где:

$$\psi(t) = h_0 U^0 - [C_0 \frac{\partial U^0}{\partial \tau} + C_1 U^0 + C_2 \cdot f(U^0)], \quad (x, y) \in Q_i \quad (2.59)$$

и где: U_0 – решение задачи:

$$\Delta U - \frac{\partial U}{\partial \tau} = 0, \quad \vec{x} \in Q, \quad \tau_0 < \tau < \tau^*$$

$$U|_{\tau=\tau_0} = \varphi(\vec{x}), \quad \vec{x} \in Q \cup \Omega_i, \quad (2.60)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x=\pm a} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial y} \Big|_{y=\pm b} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial z} \Big|_{z=\pm c} = 0,$$

$$\frac{\partial U}{\partial z} + h_0 U = 0, \quad z = 0, \quad (x, y) \in \bigcup_{i=1}^N \Omega_i,$$

$$\frac{\partial U}{\partial z} + h_0 U = h_0 U + q - [C_0 \frac{\partial U}{\partial \tau} + C_1 U + C_2 f(U)], \quad (2.61)$$

$$z = 0, \quad (x, y) \in \bigcup_{i=1}^N \Omega_i.$$

Задача (2.61), как и задача (2.57), определена уже в “простой” области. Однако серьезным препятствием здесь является наличие в краевом условии производной по времени от искомой функции и производной высшего порядка для этой задачи. Для того чтобы обойти такую трудность, рассмотрим задачу (2.61) на временных слоях (τ_{n-1}, τ_n) , заменив производную по времени только в краевом условии разностным соотношением:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{U_n - U_{n-1}}{\Delta \tau_n}, \quad \text{где: } \Delta \tau_n = \tau_n - \tau_{n-1}, \quad U_n = U|_{\tau=\tau_n}$$

Для решения задачи (2.61) применим вторую формулу Грина [90, 91] и воспользуемся функцией Грина $q(x, \xi; y, \eta; z, \zeta, t-\tau)$, удовлетворяющей краевой задаче:

$$\Delta q + \frac{\partial q}{\partial \tau} = -\delta(x - \xi) \cdot \delta(y - \eta) \cdot \delta(z - \zeta), \quad \vec{x}, \vec{\xi} \in Q; \quad (2.62)$$

$$q|_{\tau=\tau_0} = 0;$$

$$\frac{\partial q}{\partial x} \Big|_{x=\pm a} = 0, \quad \frac{\partial q}{\partial y} \Big|_{y=\pm b} = 0, \quad \frac{\partial q}{\partial z} \Big|_{z=\pm c} = 0;$$

$$\frac{\partial q}{\partial z} + h_0 q = 0, \quad z = 0.$$

где: $\delta(x)$ – обобщенная дельта-функция Дирака: $\vec{\xi} = (\xi, \eta, \zeta)$. Эта функция Грина представляется в виде двойного ряда по собственным функциям соответствующей

спектральной задачи. Такое представление является неудобным при проведении численных расчётов, так как суммирование двойных рядов требует сложных расчётов. Но, поскольку размеры параллелепипеда существенно превышают размеры капли, параллелепипед можно рассматривать как полупространство для капли, положив в (2.61): $a=b=c=+\infty$.

Поместим каплю в начало координат (рис. 2.16) с осями, параллельными осям OX и OY . Так как задача при этом является симметричной, то её можно рассматривать не во всем полупространстве $\{x \in R_1, y \in R_1, z > 0\}$, а в октанте $\{x > 0, y > 0, z > 0\}$ с условиями симметрии: $\frac{\partial v}{\partial x} = 0, x = 0; \frac{\partial v}{\partial y} = 0, y = 0$. Это позволяет в случае $h_0=0$ записать функцию Грина в явном виде:

$$\begin{aligned} q(x, \xi; y, \eta; z, \zeta; t - \tau) = & \varepsilon(x - \xi; y - \eta; z - \zeta; t - \tau) + \\ & + \varepsilon(x - \xi; y - \eta; z + \zeta; t - \tau) + \varepsilon(x - \xi; y + \eta; z - \zeta; t - \tau) + \\ & + \varepsilon(x - \xi; y + \eta; z + \zeta; t - \tau) + \varepsilon(x + \xi; y + \eta; z - \zeta; t - \tau) + \\ & + \varepsilon(x + \xi; y - \eta; z + \zeta; t - \tau) + \varepsilon(x + \xi; y + \eta; z - \zeta; t - \tau) + \\ & + \varepsilon(x - \xi; y - \eta; z - \zeta; t - \tau); \end{aligned} \quad (2.63)$$

через фундаментальное решение задачи Коши для параболического уравнения [94]:

$$\varepsilon(x - \xi; y - \eta; z - \zeta; t - \tau) = \frac{1}{[4\pi(t-\tau)]^{3/2}} \exp\left\{-\frac{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}{4(t-\tau)}\right\} \quad (2.64)$$

в области: $x > 0, y > 0, z > 0$.

Вторая формула Грина и эта функция Грина приводят задачу (2.61) к эквивалентному ей нелинейному интегральному уравнению вида:

$$U(x, y, z, t) = U_n(x, y, z, t) - \int_{\tau_{n-1}}^t \int_0^a \int_0^b q|_{\zeta=0}^Q(U) d\eta d\zeta d\tau, \quad (2.65)$$

где: a, b - половинные длины сторон капли.

$$\begin{aligned} U(x, y, z, t) = & \int_0^x \int_0^y \int_0^z q|_{\tau=\tau_{n-1}} U(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta + \\ & + \int_{\tau_{n-1}}^t \int_0^a \int_0^b q|_{\zeta=0} q(\xi, \eta, \tau) d\eta d\xi d\tau, \end{aligned}$$

$$Q(U) = C_0 \frac{U-v}{\Delta\tau} + C_1 U + C_2 f(U) \quad (2.66)$$

$$V(\xi, \eta, \zeta) = U_{n-1}(\xi, \eta, \zeta); U(x, y, z, t) = U_n(\xi, \eta, \zeta, t).$$

Для линейной задачи (2.56) получаем точное решение в виде квадратуры:

$$U(x, y, z, t) = U_n(\xi, \eta, \zeta, t) + \int_0^t \int_0^a \int_0^b q|_{\zeta=0} q_0(\xi, \eta, \tau) d\xi d\eta d\tau, \quad (2.67)$$

$$\text{где: } U_n(x, y, z, t) = \int_0^x \int_0^y \int_0^z q|_{\tau=0} \psi(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta.$$

В подынтегральном выражении уравнения (2.65) функция рассматривается в области $U=U(\xi, \eta, 0)$, в которой она почти постоянна по ξ, η . Поэтому, положив в уравнение (2.65) $z=0$ и проинтегрировав его до этого прямоугольнику, приходим к нелинейному интегральному уравнению типа Вольтера:

$$\Delta a, \Delta b U(t) = U_n(t) - \int_{\tau_{n-1}}^t q(t - \tau) Q(U(\tau)) d\tau \quad (2.68)$$

Интегральное уравнение (2.68) дискретизируем по t , полагая в нём $t=t_n$ и, заменяя в подынтегральном выражении $U(t)$ на $(U_n+U_{n-1})/2$, в результате получаем:

$$\Delta a \Delta b U_n = U_{1n} - q_n \left[C_0 \frac{U_n - U_{n-1}}{\Delta \tau} + q \frac{U_n + U_{n-1}}{2} + C_2 f \left(\frac{U_n + U_{n-1}}{2} \right) \right]; \quad (2.69)$$

где: $q_n = \int_{t_{n-1}}^{t_n} q(t_n - \tau) d\tau$.

Решение нелинейного уравнения (2.69) описывает температурное поле капли $t=t_n$. Поле внутри параллелепипеда определяется простой квадратурой (2.65), приобретающей следующий вид:

$$U(x, y, z, t_n) = U_\lambda(x, y, z, t_n) - \int_{t_{n-1}}^{t_n} q(x, y, z, t_n - \tau) Q_n(U_n) d\tau, \quad (2.70)$$

$$\text{где: } U_\lambda(x, y, z, t_n) = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty q|_{\tau=t_{n-1}} U_{n-1}(\xi, \eta, \zeta) d\eta d\xi d\zeta + \\ + \int_{t_{n-1}}^{t_n} q(x, y, z, t_n - \tau) q(\tau) d\tau;$$

$$G(x, y, z, t_n - \tau) = \int_0^a \int_0^b q|_{\zeta=0} d\eta d\xi = \quad (2.71)$$

$$= \frac{\exp\left\{\frac{x^2}{4\sqrt{\pi}(\tau-t)}\right\}}{4\sqrt{\pi}(\tau-t)} \left[\Phi\left(\frac{x+a}{2\sqrt{\tau-t}}\right) - \Phi\left(\frac{x-a}{2\sqrt{\tau-t}}\right) \right] \left[\Phi\left(\frac{y+b}{2\sqrt{\tau-t}}\right) - \Phi\left(\frac{y-b}{2\sqrt{\tau-t}}\right) \right];$$

$$Q_n(U_n) = C_0 \frac{U_n - U_{n-1}}{\Delta \tau} + C_1 \frac{U_n + U_{n-1}}{2} + C_2 f\left(\frac{U_n + U_{n-1}}{2}\right).$$

Для численных расчётов интеграл (71) заменим на тройную сумму вида:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty G|_{\tau=t_{n-1}} U_{n-1}(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta = \\ = \sum_{i_1=1}^{N_{i_1}} \sum_{j_1=1}^{N_{j_1}} \sum_{k_1=1}^{N_{k_1}} G_{n_{i_1 j_1 k_1}} \bar{U}_{n-1}^{i_1 j_1 k_1},$$

$$\text{где: } G_{n_{i_1 j_1 k_1}}^{ijk} = \int_{x_{i_1-1}}^{x_{i_1}} \int_{y_{j_1-1}}^{y_{j_1}} \int_{z_{k_1-1}}^{z_{k_1}} G(x, y, z, \Delta t) d\xi d\eta d\zeta,$$

$$\bar{U}_{n-1}^{ijk} = \frac{U_{n-1}^{i-1, j-1, k-1} + U_{n-1}^{i-1, j-1, k} + U_{n-1}^{i-1, j, k-1} + U_{n-1}^{i-1, j, k} + U_{n-1}^{i, j-1, k-1} + U_{n-1}^{i, j-1, k} + U_{n-1}^{i, j, k-1} + U_{n-1}^{i, j, k}}{y}. \quad (2.72)$$

Среднеарифметическое значение функции относительно восьми узлов параллелепипеда: $(X_{i-1}, X_i)(Y_{j-1}, Y_j)(Z_{k-1}, Z_k)$.

Учитывая вышеизложенное, окончательно получаем выражения для определения температурного поля в узлах x_i, y_j, z_k параллелепипеда:

$$U_n^{ijk} = U_{\Delta n}^{ijk} - Q_n \int_{t_{n-1}}^{t_n} G(x, y, z, t_n - \tau) d\tau \quad (2.73)$$

$$U_{\Delta n}^{ijk} = \sum_{i_1=1}^{N_{i_1}} \sum_{j_1=1}^{N_{j_1}} \sum_{k_1=1}^{N_{k_1}} G_{n_{i_1 j_1 k_1}}^{ijk} + U_{n-1}^{i_1 j_1 k_1} + q \int_{t_{n-1}}^{t_n} G_n(x, y, z, t_n - \tau) d\tau.$$

После этого имеются все данные для перехода к следующему временному отрезку $[t_n, t_{n+1}]$.

Отметим, что такая идеализация модели, при которой определяется поток тепла из капли в параллелепипед, не учитывает влияние остальных капель на искомый поток. Если учесть влияние близлежащих, то есть восьми капель (рис. 2.17), то определение усредненного температурного поля в них приводит к необходимости рассмотрения уже системы нелинейных интегральных уравнений вида:

$$\Delta a_i \Delta b_i U_i(t) = U_{\Delta i}(t) - \int_{t_{n-1}}^{t_n} \sum_{j=1}^N G_{ij}(t-\tau) Q(U_j(\tau)) d\tau; \quad (2.74)$$

где: $G_{ij}(t-\tau) = \int_{a_{1i}}^{a_{2i}} \int_{b_{1i}}^{b_{2i}} \int_{a_{1j}}^{a_{2j}} \int_{b_{1j}}^{b_{2j}} G_{1j=0} dy d\eta dx d\xi$; $a_{1i}, a_{2i}, b_{1i}, b_{2i}$ – координаты i -той капли,

$N=4$ в данном случае. Дискретизация по времени t преобразует систему нелинейных алгебраических уравнений вида:

$$\Delta a_i - \Delta b_i U_i = U_{\Delta i} - \sum_{j=1}^N G_{ij} Q(U_j). \quad (2.75)$$

При этом поле внутри параллелепипеда определяется в виде квадратуры:

$$U(x, y, z, t) = U_{\Delta}(x, y, z, t) - \sum_{j=1}^N \int_{t_{n-1}}^t \int_{a_{1i}}^{a_{2i}} \int_{b_{1i}}^{b_{2i}} G_{j=0} Q(U)_{x=0} d\eta d\xi d\tau \quad (2.76)$$

Таким образом, определив поток $Q(U)$ от одной капли в параллелепипед, можно перейти к рассмотрению упорядоченного (периодического по переменным x, y) множества капель. В следующих параграфах будет рассмотрено математическое усреднение по такой упорядоченной структуре, когда число капель неограниченно возрастает, равномерное заполняя поверхность.

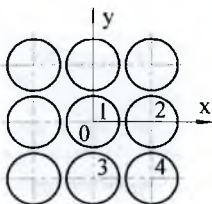


Рис. 2.17. Схема расположения капель на поверхности катода

Применение второй формулы Грина и функции Грина к задаче (2.57), учитывающей все капли, находящиеся на поверхности, приводит к системе нелинейных уравнений вида (2.74) и (2.75), в которых N - общее число капель. Такая модель является самой точной в границах указанной идеализации, которая определяет не только нагревание параллелепипеда, но и остывание всех капель поверхности. Однако, из-за очень большого числа капель и тем более из-за изменения их числа на поверхности численная реализация решения системы нелинейных уравнение вида (2.75) с последующим определением поля в области Q по формуле вида (2.76) становится трудоёмкой. Поэтому изложенный выше алгоритм решения задачи, при котором нелинейный поток из капель в параллелепипед заменяется линейным, является более предпочтительным.

2.5.2. Численные расчёты

По алгоритму, описанному в 5.1, создан пакет программ и проведены численные расчёты. Пакет состоит из двух программ и нескольких подпрограмм специальных функций и численного интегрирования. В первой программе проводятся расчёты многомерных матриц (2.72), (2.73). Во второй - осуществляется решение нелинейного уравнения (2.69) и по найденному усредненному значению температурного поля основания капли определяется температурное поле параллелепипеда по формулам (2.73).

Расчёты проводились при следующих данных (рис. 2.18; табл.8):

Пробные вычисления по разработанному алгоритму показали эффективность выбранного метода.

$$a=10^{-2} \text{ см}, b=2 \cdot 10^{-2} \text{ см}, d=10^{-2} \text{ см}, \alpha=0,001 \text{ вт}/(\text{см}^2 \cdot ^\circ\text{C});$$

где: $\lambda=0,4 \text{ вт}/\text{см} \cdot ^\circ\text{C}$, $q = q_0=0$, $T_{\text{ср}}=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_0=1400 \text{ }^\circ\text{C}$ - начальная температура капли;

$$\{x_i\}_{i=1}^6=0; 0,005; 0,01; 0,011; 0,013; 0,017$$

$$\{y_i\}_{i=1}^6=0; 0,01; 0,02; 0,022; 0,026; 0,034$$

$$\{z_i\}_{i=1}^6=0; 0,001; 0,003; 0,006; 0,01; 0,015.$$

Динамика температурного поля некоторых точек поверхности показана в табл. 2.8. В круглых скобках таблицы даны координаты точек, обозначенных на рис. 2.18. Число n и m в круглых скобках (n, m) указывают на номер координаты вектора $\vec{x} = \{x_i\}$ и вектора $\vec{y} = \{y_i\}$.

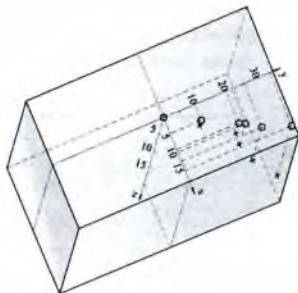


Рис. 2.18. Расчётная схема расположения капель на поверхности катода

Например, точка (4,2) табл. 2.8 соответствует точке (x_4, y_2) на плоскости ХОУ.

Таблица 2.8. Динамика температурного поля точек на поверхности

	(1,1)	(2,1)	(2,2)	(3,1)	(3,2)	(3,3)	(4,1)	(4,2)	(4,3)	(4,4)
$t=1 \cdot 10^{-5} \text{ с}$	1078	1043	1042	541	540	270	294	293	147	65,0
$t=2 \cdot 10^{-5} \text{ с}$	904	835	790	467	439	228	323	299	156	96,0
$t=3 \cdot 10^{-5} \text{ с}$	775	712	660	419	386	209	310	281	155	105,0
$t=4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$	670	617	568	375	342	193	287	258	148	106,0
$t=5 \cdot 10^{-5} \text{ с}$	585	538	495	334	305	177	260	234	139	103,0

Поскольку подынтегральные функции в (2.69) и (2.70) имеют интегрируемую особенность типа $1/\sqrt{x}$ в нуле, то для численного интегрирования применялись квадратурные формулы с весовой функцией $1/\sqrt{x}$ (2.51).

На рис. 2.19 показана динамика температурного поля и потока вычисляемого по формуле (2.65). Кривые рис. 2.19,а - иллюстрируют убывание температурного поля начала координат (линия U) и потока (линия ψ). На рис. 2.19,б показана динамика температурного поля сечения $u=0$; $z=0$, а на рис. 2.19,в - точек, расположенных вне основания капли.

Анализ расчётов показывает, что поле в точках, расположенных в основании капли постоянно убывает (рис. 2.19,а), а поле в точках, расположенных вне основания капли, вначале возрастает, а потом вместе с полем капли убывает (рис. 2.20,в). Это свидетельствует о том, что пока капля достаточно горячая, тепла к этим точкам прибывает больше, чем

убывает, что и приводит к увеличению температуры. Но по мере её охлаждения приток тепла становится меньшим, чем отток, что приводит к уменьшению температуры.

Таким образом, предложена нелинейная модель для определения температурного поля параллелепипеда с несколькими теплоизлучающими каплями на его грани, основанная на феноменологическом усреднении температурного поля в каждой капле, рассматриваемого как постоянное по координатным переменным.

Предложенная модель реализована численно для случая одной “капли в форме куба”, помещенной на границу теплопроводящего полупространства.

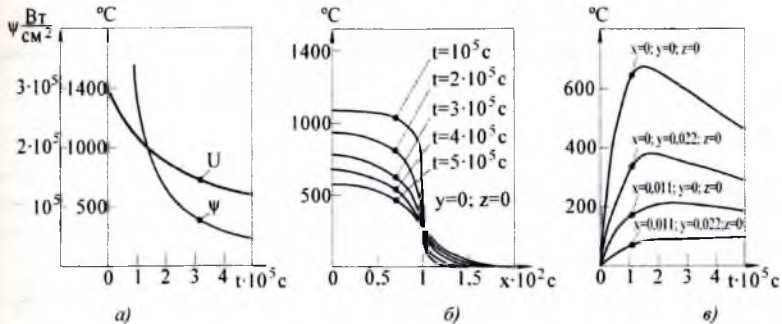


Рис. 2.19. Динамика изменения во времени температуры капли U и потока ψ (а); зависимость температуры поверхности октанта от координаты (б); динамика изменения во времени температуры внутренних точек октанта (в)

Разработанный численный метод расчёта позволяет приближённо описать процесс остывания одной капли и затем использовать эту информацию для усреднённого описания эффекта нагрева параллелепипеда целым ансамблем таких капель.

2.5.3. Зона термического влияния на катоде

Зона термического влияния является не только переходной зоной от “белого” слоя к основе, но и при определённых случаях барьером распространения трещин. В [92] показано, что необходимым условием создания такого барьера является аустенизация стали при нагреве на определённой толщине. Причём температура нагрева должна превышать некоторые критические значения, а время нагрева должно быть достаточным для полного протекания превращения в процессе эрозионной обработки.

Однако, предложенная авторами схема расчёта не учитывает масопереноса, особенно при создании барьерного слоя, включающего “белый” слой.

Расчёт энергии упрочнения, длительности импульса основывается на совместном решении уравнения теплопроводности и аналитического заражения кинетик фазового превращения в зависимости от температуры.

Время изотермического образования аустенита в конструкционных сталях можно представить [93]:

$$\tau(T_i) = \tau_0 \exp(Q/RT); \quad (2.77)$$

где: $\tau(T_i)$ - время полного превращения; T_i - температура превращения; τ_0 - предэкспоненциальный множитель ($1,89 \cdot 10^9$ °C); Q - энергия активации (218 кДж/моль); R - универсальная газовая постоянная.

Возможность полного протекания аустенизации на различных глубинах от поверхности оценивается на основании решения уравнения теплопроводности:

$$\frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} = \alpha \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; 0 < x < \infty);$$

где: x - расстояние от поверхности; α - коэффициент температуропроводности.

При граничных условиях:

$$T(x, 0) = T_0 = \text{const}; T(x, \tau) = T - \lambda \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = q_c; \frac{\partial T(x, T)}{\partial x} = 0;$$

решение имеет вид:

$$T(x, \tau) = \frac{2qc}{\lambda} \sqrt{\alpha \tau} \cdot \text{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha \tau}}\right);$$

$$\text{ierfc}U = \int_U^\infty \text{erfc}W dW = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{erf}\{-U^2\} - U \text{erfc}U;$$

$$\text{erfc}U = 1 - \text{erf}U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_U^\infty e^{-U^2} dU;$$

где: Q_c - поток энергии внешнего воздействия на поверхности полупространства; λ - коэффициент теплопроводности.

При наличии внешнего воздействия аустенизация поверхностного слоя происходит в условиях непрерывного нагрева, скорость которого определяется из выражения $T(x, \tau)$ дифференцированием его по времени:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{qc\sqrt{\alpha}}{\lambda} \left(\frac{\text{ierfc}U}{\sqrt{\tau}} + \frac{x\alpha}{2\sqrt{\alpha \tau}} \right) \quad (2.78)$$

Для определения времени полной аустенизации в слое толщиной δ оценим среднюю скорость нагрева в нём за время импульса:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial \tau} \right|_{x=\delta}^{\tau=\tau_0} = V_{cp}; \quad (2.79)$$

тогда каждая локальная область в этом слое будет находиться при некотором значении температуры T_i в течение малого промежутка $d\tau$, а доля превращения за этот промежуток пропорциональна отношению его длительности ко времени изотермической выдержки до полной аустенизации: $d\tau/\tau(T_i)$. Суммарная доля превращения K за время импульса:

$$\int_{\tau_i}^{\tau_U} \frac{d\tau}{\tau(T_i)} = K;$$

где: $\tau_i = T_a/V_{cp}$ - время достижения температуры превращения.

После подстановки выражения (2.77) имеем:

$$\int_{\tau_i}^{\tau_U} \frac{d\tau}{\tau_0 \exp(Q/RV_{cp}\tau)} = K; \quad (2.80)$$

при $K \geq 1$ выражение (2.80) представляет собой критерий полной аустенизации в поверхностном слое толщиной δ при воздействии внешнего энергетического потока Q и длительности импульса τ_U .

Определим значения q , соответствующее полному превращению аустенита на глубине δ . Введём обозначения:

$$z = \frac{1}{\tau}; dz = -\frac{1}{\tau^2} d\tau; d\tau = -\tau^2 dz; \frac{Q}{RV_{cp}} = A.$$

Тогда интеграл (2.80) примет вид:

$$-\frac{1}{\tau_0} \int_{1/\tau_0}^{1/\tau_2} z^2 \exp(-Az) dz \geq 1.$$

После вычисления этого интеграла и отбрасывания слагаемых второго порядка малости найдем приближённое выражение:

$$\frac{A^2}{\tau_2} - \frac{A^2}{\tau_0} \geq 1.$$

Подставляя значения τ и A , получим: $V_{cp} > T_0/\tau_0$, с учётом выражений (2.78) и (2.79) определим необходимую для упрочнения величину плотности потока:

$$q = \left\{ \tau \sqrt{\alpha} \frac{\operatorname{erfc}(0,5x\sqrt{\alpha\tau})}{\sqrt{\tau}} + \frac{\delta \operatorname{erfc}(0,5x\sqrt{\alpha\tau})}{2\sqrt{\alpha\tau}} \right\}^{-1} \quad (2.81)$$

Зная температуру на границе слоя полной аустенизации $T_c = V_{cp} \tau_0$, решим задачу о его охлаждении, определяя среднюю скорость на границе $X=0$, так как в условиях преимущественного потока тепла в подстилающий объём металла скорость охлаждения на поверхности полупространства будет минимальной.

Запишем условие охлаждения:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (x > 0; 0 \leq x \leq \infty).$$

При граничных условиях:

$$T|_{\tau_0} = T_c \text{ при } 0 \leq x \leq \delta; T|_{\tau=0} = 0, \text{ при } 0 \leq x \leq \infty;$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

решение имеет вид:

$$T = \frac{T_c}{2} \left(\operatorname{erf} \frac{\eta+1}{2\sqrt{F_0}} - \operatorname{erf} \frac{\eta-1}{2\sqrt{F_0}} \right) \quad (2.82)$$

где: $F_0 = \alpha\tau/\delta^2$ - число Фурье: η/δ .

Скорость охлаждения определяется дифференцированием выражения (2.82) по τ :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial \tau} \right|_{\tau=\tau_0} ; T = T_c = V_{ocm}.$$

После преобразования имеем:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial \tau} \right|_{\substack{x=0 \\ \tau=\tau_0(T_{cp})}} = -\frac{T_0 \delta \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\alpha\tau_0}\right)}{2\sqrt{\pi\alpha}(\sqrt{\tau_0/2})^3}.$$

Значение T определяется из выражения (2.82).

В окончательном виде критерий реализации мартенситного превращения в поверхностном слое запишется в форме:

$$q \frac{\left[\frac{\operatorname{ierfc}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{\alpha\tau_0/2}}\right)}{\sqrt{\tau_0/2}} - \frac{\operatorname{ierfc}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{\alpha\tau_0/2}}\right)}{\sqrt{\alpha\tau_0}} \right] \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\alpha\tau_0}\right)}{2\lambda\sqrt{\pi}(\sqrt{\tau_0/2})^3} \geq V_{cp} \quad (2.83)$$

Оценка скорости охлаждения поверхностного слоя по выражению (2.83) свидетельствует о том, что при длительностях импульса не более 600 мкс она превышает

критические значения, необходимые для мартенситного превращения в конструкционных, легированных и углеродистых сталях.

Следовательно, условие полной аустенизации слоя заданной толщины (2.80) представляет собой критерий термического упрочнения поверхностного слоя при электроэрозионной обработке.

Результаты расчётов плотности потока энергии, необходимой для термического упрочнения слоя толщиной δ , по выражению (2.81) (рис. 2.20), свидетельствуют о том, что глубина прокаливания 0,1 мм может быть достигнута в диапазоне длительностей импульсов от 100 до 600 мкс.

Более короткие импульсы не обеспечивают полной аустенизации слоя по критерию (2.80). Повышение длительности более 600 мкс приводит к неполной закалке в соответствии с критерием (2.83).

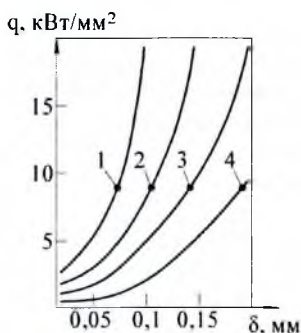


Рис. 2.20. Зависимость плотности потока энергии от глубины слоя полной аустенизации при длительности импульса 100 (1); 300 (2), 400 (3), 600 мкс (4)

Результаты изменения микротвёрдости свидетельствуют о том, что при больших длительностях импульсов имеется тенденция к её снижению непосредственно у поверхности в слое толщиной 10-30 мкм по сравнению с глубже расположенной термически упрочнённой зоной.

2.6. Обобщенная модель процесса формирования ИПС

Наиболее используемая модель процесса ЭИЛ, предложенная создателями метода Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко, сыграла большую роль в практическом освоении его на начальном этапе развития. Однако расширение областей применения метода ЭИЛ, появление новых его видов и углубление физических представлений о механизме явлений, протекающих на рабочих поверхностях электродов, требует усовершенствования модели с целью разработки научных принципов создания и выбора электродных материалов, оптимизации технологических процессов ЭИЛ.

Существующая модель Б.Р. и Н.И. Лазаренко базируется на данных, полученных на ограниченном числе объектов, в узком диапазоне технологических режимов обработки, без учёта доли микро-макроструктуры поверхностных слоёв электродов и физико-химической природы материалов в кинетике формирования ИПС. Её основными моментами является:

эродирование материала анода только в жидкой фазе, диффузионное взаимодействие ЛС в процессе обработки.

Сложность физико-химических процессов протекающих на поверхностях электродов и межэлектродном промежутке не позволяет в настоящее время разработать детальную физико-химическую модель процесса ЭИЛ. Для этого необходимо первоначально разработать взаимосвязанные физико-химические модели эрозии материала электродов и формирования ИПС.

В настоящей главе рассмотрены основы физико-химической модели процесса формирования ИПС. Общий механизм формирования ИПС можно расчленить на частные детали и явления, это – формирование:

1. поверхности (шероховатости, макроструктуры);
2. зоны взаимной кристаллизации;
3. диффузионной зоны (ДЗ);
4. ЗТВ.

2.6.1. Формирование поверхности ИПС

В результате импульсных термомеханических нагрузок в процессе ЭИЛ на поверхности катода происходит электроэрозия и массоперенос, т.е. формируется дискретный рельеф, постоянно меняющийся в процессе обработки в зависимости от t и режима обработки.

Как правило, шероховатость поверхности катода, предварительно обработанная до 12...60 мкм, увеличивается. Это связано, с одной стороны, с образованием лунки на поверхности катода за счёт эрозии его материала, с другой стороны, - с переносом на катод материала анода. Предположим, что в результате единичного искрового разряда на катоде образуется лунка (полусфера) радиусов R , в которую поступило вещество анода $\Delta_{эп}K$.

В этом случае возможны следующие варианты:

$$1. \Delta_{эп}K = nD^3\rho/12$$

В этом случае наблюдается полное заполнение лунки и шероховатость поверхности изменяется незначительно.

$$2. \Delta_{эп}K \gg nD^3\rho/12$$

В этом случае перенесённый материал заполнив “лунку” и выступая над ней увеличивает шероховатость поверхности.

Можно предполагать, что продукты эрозии могут попасть не в лунку, а на “чистую” поверхность. В этом случае повышение шероховатости будет соответствовать максимальному диаметру продуктов эрозии:

$$3. \Delta_{эп}K \ll nD^3\rho/12$$

В этом случае при попадании в лунку продуктов эрозии они заполняют часть её объёма (рис. 2.12,з). Шероховатость обработанной поверхности также повышается.

При $t > t_0$ повышается вероятность попадания продуктов эрозии не в лунку, а на “чистую” поверхность или перенос продуктов на уже образовавшиеся выступы предварительно перенесённого материала. Экспериментальные исследования подтверждают это предположение.

Как правило, после первого прохода легирующего электрода (рис. 2.21) или легирования с удельной длительностью $t > 1$ мин/см² отмечается значительное повышение

шероховатости (в 5-8 раз). После определённого удельного времени легирования значения высоты микронеровностей стабилизируются. Интерес представляет обратно изменяющаяся зависимость привеса катода от t .

Модель исходит из дискретного характера ИПС - за время одного разряда на поверхности формируется $N_i(i \dots 1 \dots n)$ участков взаимодействия материала анода и катода, каждый из которых имеет площадь в плане S_i . С увеличением числа импульсов (времени обработки) повышается число участков контактов (N) и их высота (шероховатость) h (рис. 2.22).

При благоприятных условиях ЭИЛ достигается полное перекрытие участками контактов по обрабатываемой поверхности S :

$$S = N_i S_i n_o;$$

где: n_o - количество импульсов за время t_o .

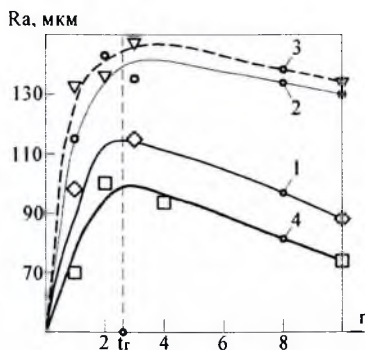


Рис. 2.21. Зависимость шероховатости поверхности ИПС от числа проходов (n) при ЭИЛ электрода-инструмента ВК6М/Р9К5, на установке ЭЛФА-541, токе $J=9,6$ А; режимы: 1. $V=0,3$ м/с; $C=0,1$ мкФ, $f=40,0$ кГц; 2. $V=0,9$ м/с; $C=0,5$ мкФ, $f=12,5$ кГц; 3. $V=0,3$ м/с; $C=0,5$ мкФ, $f=12,5$ кГц; 4. $V=0,9$ м/с; $C=0,1$ мкФ, $f=12,5$ кГц

Однако в большинстве случаев при ЭИЛ металлов тугоплавкими металлами и соединениями $S > N_i S_i n_o$.

Для оценки сплошности покрытия предложен коэффициент K_s :

$$K_s = \frac{N_i S_i n_o}{S} \leq 1.$$

Особенностью процесса ЭИЛ является стабилизация значений N_i (K_s) и h после определённого времени легирования t_1 и t_2 соответственно. Характер изменения кривых N_i (K_s)- t и h - t , а также время t_1 , t_2 , зависят от физико-химической природы материала электродов, режимов обработки (рис. 2.22).

Следовательно, в начале процесса ЭИЛ, как правило, наблюдается формирование поверхности катода за счёт образования отдельных выступов ("бугров"), размеры которых и их количество с повышением времени обработки повышается. Если скорость роста "выступов" и их первоначальные размеры превышают определённые величины U_h , H_h , то полное заполнения (обработки) поверхности не наблюдается. В большинстве случаев реальное изменение шероховатости ИПС выражается кривой с максимумом при

определённом времени ЭИЛ (рис. 2.23) при t_R что связано с разрушением верхних участков выступов.

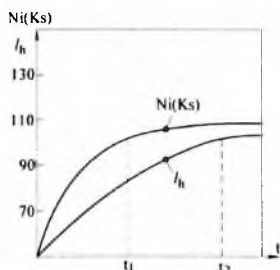


Рис. 2.22. Общая схема изменения участков взаимодействия материалов электродов (N_i) их высоты (l_h) от времени обработки поверхности катода (S); K_s – коэффициент сплошности покрытия

Модель исходит из превалирующего влияния внутренних напряжений в поверхностном слое на разрушение ЛС. В связи с этим рассмотрим напряжённое состояние в системе покрытие-материал основы (рис. 2.23).

Из условия равновесия элементов покрытия имеем для покрытия:

$$\tau = -h \frac{d\sigma_n}{dz},$$

для основы:

$$\tau = H \frac{d\sigma_o}{dz}.$$

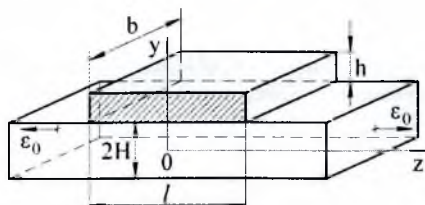


Рис. 2.23. Общая схема расчёта напряжений в системе основа-покрытие материала: h – высота покрытия; H – высота подложки; b – ширина покрытия; ϵ_0 – деформация (удлинение) по оси z

Введём условия:

$$\tau = \frac{1}{r} \cdot \frac{dP_n}{dx}; \quad \tau = \frac{1}{2c} \cdot \frac{dP_o}{dz}, \quad (2.84)$$

где: P_o – усилия в основе; P_n – в одном слое покрытия.

Составляющие деформации:

$$\epsilon_{nx} = \frac{\partial U_n}{\partial x}; \quad \epsilon_{oz} = \frac{\partial U_o}{\partial z}.$$

В сечении $z=0$ касательные напряжения $\tau=0$, поэтому:

$$\frac{dU_n}{dz} = \frac{P_n}{E_n F_n}; \quad \frac{dU_o}{dz} = \frac{P_o}{E_o F_o}, \quad (2.85)$$

где: U_o , U_n – перемещения центров тяжести сечений основы и покрытия; U – перемещение на границе раздела (рис. 2.24).

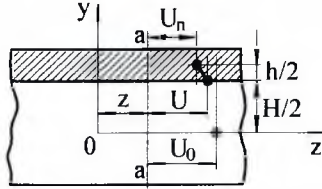


Рис. 2.24. Общая схема расчёта: h – толщина покрытия; H – толщина основы (подложки); z – расстояние до рассматриваемого сечения “а-а”; U – перемещение на границе раздела; U_n , U_o – перемещения центров тяжести сечений покрытия и основы

Из рис. 2.24 следует:

$$\left\{ \begin{aligned} \gamma_o &= \frac{\tau}{\sigma_o} = -\frac{U_o - U}{H/2} \\ \gamma_n &= \frac{\tau}{\sigma_n} = -\frac{U - U_n}{h/2} \end{aligned} \right. \quad (2.86)$$

где: γ_o , γ_n углы сдвига в основе и покрытии; из (2.86) исключая τ , получим:

$$U = \frac{\sigma_o U_o / H - \sigma_n U_n / h}{\sigma_o / H - \sigma_n / h}$$

Дифференцируем (2.85) по z :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dP_n}{dz} &= E_n F_n \frac{d^2 U_n}{dz^2} \\ \frac{dP_o}{dz} &= E_o F_o \frac{d^2 U_o}{dz^2} \end{aligned} \right. \quad (2.87)$$

Внося (2.87) в (2.84) получим:

$$\tau = -\frac{E_n F_n}{\tau} \frac{d^2 U_n}{dz^2}; \quad \tau = -\frac{E_o F_o}{2\tau} \frac{d^2 U_o}{dz^2} \quad (2.88)$$

подставляем (2.88) в (2.86):

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{E_o F_o}{\tau} \frac{d^2 U_o}{dz^2} &= -\sigma_o \frac{U_o - U}{H/2} \\ \frac{E_n F_n}{\tau} \frac{d^2 U_n}{dz^2} &= \sigma_n \frac{U - U_n}{h/2} \end{aligned} \right. \quad (2.89)$$

подставляя значения U в (2.89), найдём:

$$\frac{d^2 U_o}{dz^2} - \frac{4\tau L}{E_o F_o} (U_o - U_n) = 0; \quad \frac{d^2 U_n}{dz^2} - \frac{2\tau L}{E_n F_n} (U_o - U_n) = 0 \quad (2.90)$$

где: $L = \frac{\sigma_o \sigma_n}{\frac{\sigma_o}{H} \frac{\sigma_n}{h}}$

Вычитая (2.90), получим:

$$\frac{d^2}{dz^2} (U_o - U_n) - K^2 (U_o - U_n) = 0; \quad (2.91)$$

где: $K^2 = 2\tau L \left(\frac{1}{E_n F_n} + \frac{\sigma}{E_o F_o} \right)$ (2.92)

Решение уравнения (2.91) даёт:

$$U_o - U_n = C_1 \operatorname{sh} kz + C_2 kz$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{При: } z = l = 0; U_o = U_n = 0 \\ \frac{dU_o}{dx} = \frac{P_o}{E_o F_o}; \frac{dU_n}{dx} = \frac{P_o}{E_o F_o}; \frac{dU_n}{dx} = 0. \end{array} \right. \quad (2.93)$$

Из этих условий:

$$C_2 = 0; C_1 = \frac{P_o}{E_o F_o k c h k l}; \quad (2.94)$$

тогда: $U_o - U_n = \frac{P_o s h k x}{E_o F_o k c h k l}$ (2.95)

Внося (2.95) в (2.90), получим:

$$\frac{d^2 U_n}{dx^2} = \frac{2 t L P_o s h k x}{(E_o F_o)^2 k c h k l} \quad (2.96)$$

Из (2.88) и (2.96) получим:

$$\tau = \frac{2 t L P_o s h k x}{E_o F_o k c h k l} \quad (2.97)$$

Внося (2.97) и интегрируя, получим:

$$\sigma_n = - \frac{2 L P_o s h k x}{E_o F_o h k^2 c h l} + C$$

при: $z = l; \sigma_n = 0$; будет: $C = \frac{2 L P_o}{E_o F_o h k^2}; \sigma_n = \frac{2 \varepsilon_o L}{h k^2};$ (2.98)

где: $\varepsilon_o = P_o / E_o F_o$ - относительное удлинение основы.

Подставляя в (2.98) значения K^2 из (2.92), получим:

$$\sigma_n = \frac{\varepsilon_o}{F_n (1/E_n F_n + 2/E_o F_o)} \left(1 - \frac{c h k x}{c h k l} \right). \quad (2.99)$$

Касательные напряжения на границе основы и покрытия можно записать в виде:

$$\tau = \frac{\varepsilon_o k}{(1/E_n F_n + 2/E_o F_o)} \frac{s h k x}{c h k l}. \quad (2.100)$$

При большой протяжённости пластины по ширине, учитывая эффект Пуансона, в формулах для напряжений вместо значений E_n и E_o следует подставить величины:

$$\frac{E_n}{1 - \mu_n^2} \text{ и } \frac{E_o}{1 - \mu_o^2};$$

Экспериментальную проверку расчётной модели провели на материале с покрытием, адгезионная прочность которого значительно превышает когезионную.

Влияние макрогеометрии поверхностного слоя на его механические свойства можно установить на основе анализа адгезионной и когезионной прочности [35, 49]. При определённой толщине покрытий внутренние напряжения настолько снижают прочность сцепления покрытия с основой, что может произойти самоотслоение покрытия. В этом случае критическая толщина покрытия определяется из условия самоотслоения.

При работе конструкционного материала со сплошным покрытием в условиях критических деформаций не исключена возможность образования трещины на поверхности покрытия, которая может служить источником возникновения пиков касательных напряжений на краях трещины. В результате этого может произойти отслоение или (при условии высокой адгезионной прочности) возникновение трещин в основном материале.

Следовательно, при сплошном покрытии не используются все возможности адгезионного контакта по передаче усилий от основы в покрытие, возможности адгезионного износа в связи с большой площадью контактирования покрытия с сопряжённой деталью. Оно ограничено по толщине, а конструкционный материал с покрытием в условиях

критических деформаций, не обладает запасом прочности основного материала. Следует отметить, что получение сплошного покрытия в условиях ЭИЛ сопряжено с большими трудностями и не всегда возможно. Поэтому выяснение влияния макрогеометрии ЛС на напряженное состояние - важная задача для ЭИЛ.

Рассмотрим одноосное растяжение пластины. На боковых поверхностях нанесено покрытие толщиной h , шириной b (рис. 2.25).

В результате фратографического исследования контактной поверхности хрупкого покрытия на стали с нанесением на неё шликерным методом керамических материалов было установлено, что на поверхности металла после разрушения покрытия в результате растяжения конструкционного материала оставались участки ("островки"). Они настолько прочно соединены с основой, что их не удалось удалить с поверхности, доведя её до полного разрушения. Статистическая обработка размеров "островков" показала, что среднее отношение высоты оставшихся выпуклых "островков" к их диаметру составляет 0,61 при дисперсии 0,33.

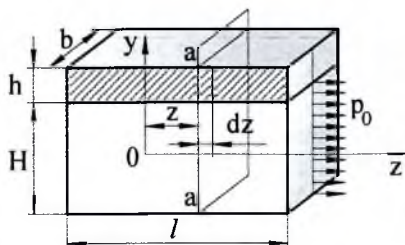


Рис. 2.25. К расчёту напряжений в покрытии σ_b и касательных напряжений в зоне адгезионного контакта

Известно, что при одноосном растяжении материала со сплошным покрытием величина шага между трещинами совпадает с характерным размером "а" (рис. 2.26).

Размер "а" определяет расстояние от кромки покрытия до того участка, на котором величина напряжения в покрытии асимптотически приближается к величине когезионной прочности покрытия: $\sigma_b/\sigma_n \rightarrow 1$.

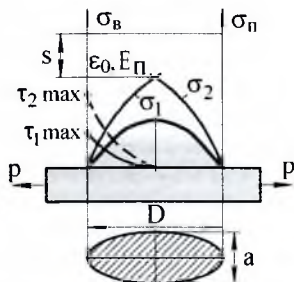


Рис. 2.26. Общий вид "островка" и распределение нормальных (σ_n) и касательных (τ) напряжений по его длине при одноосном растяжении нагрузкой P

Обоснование использования “островковых” покрытий и определение их размеров может быть проведено на основании анализа распределения нормальных напряжений, характеризующих когезионную стойкость [141]:

$$\sigma_n = \frac{\varepsilon_o}{F_n(1/\varepsilon_n F_n + 2/E_o F_o)} \left(1 - \frac{chklx}{chkl} \right) \quad (2.101)$$

где: ε_o, E_o, F_o - величина деформации, модуль упругости и площадь поперечного сечения основы, соответственно; ε_n, E_n, F_n - величина деформации, модуль упругости и площадь поперечного сечения покрытия соответственно.

l - $1/2$ длины участка покрытия; k - коэффициент, зависящий от геометрических параметров и модулей упругости основы и покрытия, а именно:

$\tau_{1,2(\max)}$ - распределение касательных напряжений по длине “островка”, при плавном его сопряжении с основой σ_1, σ_2 - распределение нормальных напряжений по длине “островка”, s - запас прочности.

$$k = \sqrt{2bL(1/E_n F_n + 2/E_o F_o)};$$

где: b - ширина покрытия по поперечному сечению образца, L - коэффициент, зависящий от величины модулей сдвига основы и покрытия и высоты основы и покрытия:

$$L = \frac{\frac{\sigma_n}{H} \frac{\sigma_n}{h}}{\frac{\sigma_o}{H} \frac{\sigma_o}{h}}$$

где: σ_o, σ_n - соответственно, модули сдвига материала основы и покрытия; H, h - толщины пластины и покрытия.

Анализ формулы (2.48) показывает, что при создании сплошных покрытий нормальные напряжения, характеризующие когезионную прочность, возрастают от кромки покрытия в глубь материала, асимптотически приближаясь к значениям предела когезионной прочности (рис. 2.27).

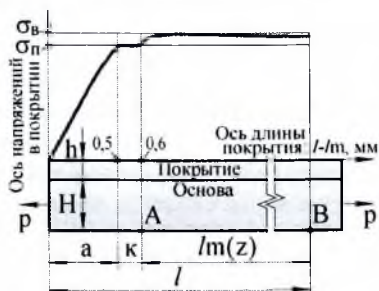


Рис. 2.27. Изменение нормальных (σ_n) напряжений от кромки покрытия в глубь при одноосном растяжении нагрузкой P : a - длина участка покрытия, на котором $\sigma_n < \sigma_o$; k - длина участка покрытия, на котором $\sigma_n = \sigma_o$ (участок возможного образования трещин); $AB = l/m(z)$ - участок покрытия, где предел прочности материала основы: $\sigma_n = \sigma_o$

Характерный размер “ a ” для данного конструкционного материала с покрытием определяем с использованием формулы (2.101) при условии, что напряжение, влияющее на образование трещин в покрытии, приближается по величине к пределу прочности покрытия, т.е.:

$\sigma_n \rightarrow \sigma_e$. Принимаем: $\sigma_n/\sigma_e = 0,9$.

Обозначив для упрощения расчётов:

$$M = \frac{E_0}{F_n(1/E_n F_n + 2/E_0 F_0)}$$

определим: $\frac{\sigma_n}{\sigma_e} = \frac{M \left[1 - \frac{chk(l-a)}{chk l} \right]}{M \left[1 - \frac{chk(a)}{chk(l-a)} \right]} = 0,9$;

при условии возникновения в покрытии напряжений, равных σ_e , $l \approx a$;

следовательно: $(l-a) \rightarrow 0$; отсюда:

$$1 - \frac{chk(l-a)}{chk l} = 0,9 \quad (2.102)$$

Преобразуем формулу (2.102):

$$chk(l-a) = 0,1chk l;$$

$$e^{k(l-a)} = 0,1e^{kl} \quad (2.103)$$

Логарифмируя выражение (2.103) получаем:

$$ka = l_n 0,1; a = \frac{l_n 10}{k};$$

На основании этого разработан конструкционный материал с покрытием, в котором напряжения достигают σ_a за счёт малой длины адгезионного контакта основы с покрытием.

2.6.2. Формирование зон взаимной кристаллизации, диффузионной, зоны термического влияния

Преимущественный перенос материала анода на катод контролируется соотношением эрозии материалов анода и катода:

$$\Delta_a \gg (\Delta_m^k + \Delta_{zp}^k); \quad (2.104)$$

где: Δ_a - эрозия анода, Δ_m^k и Δ_{zp}^k - эрозия катода, соответственно, в твёрдой и жидко-паровой фазах.

Используя критерий взаимодействия материалов при электроискровой обработке и выражение для относительной эрозионной стойкости, соотношение (104) можно записать в виде:

$$\frac{\Delta_a}{\Delta_m^k + \Delta_{zp}^k} = \frac{C_k \rho_k \lambda_k (T_{пл}^k - T_c^k)^2}{C_a \rho_a \lambda_a (T_{пл}^a - T_c^a)^2} \gg 1; \quad (2.105)$$

где: C , ρ и λ - соответственно теплоёмкость, плотность и теплопроводность;

$T_{пл}$ и T_c - температуры плавления и хладноломкости материалов анода (а) и катода (к).

Выражение (2.105) подтверждает установленные экспериментально условия преимущественного переноса материала с анода на катод:

$$\lambda_a \leq (5-6)\lambda_k; T_{пл}^a \leq (3-4)T_{пл}^k. \quad (2.106)$$

В плазменной струе присутствуют элементы материала анода и примесные элементы материала катода, что свидетельствует о миграции искрового разряда по границам зёрен

материала катода. В микрорванне на катоде происходит интенсивное перемешивание и химическое взаимодействие материала катода с перенесённым материалом анода не только в жидкой и паровой фазах, но и в твёрдой. Частицы материала анода твёрдой фазы размером 1-2 мкм, как правило, не закрепляются на поверхности катода.

Последующий момент механического контакта электродов также сопровождается интенсивным химическим взаимодействием материалов, которому могут сопутствовать схватывание электродов и перенос материала с катода на анод за счёт эффектов Томсона, Коллера и Пельтье.

Эффект схватывания электродов при ЭИЛ подробно рассмотрен в работе [58]. Электронная природа эффекта схватывания обуславливает закономерное влияние его на эрозию переходных металлов. Переходные металлы IV группы (Me^{IV}), характеризующиеся большой долей нелокализованных электронов, проявляют наибольшую склонность к схватыванию, уровень которого понижается при переходе к Me^{IV} по мере усиления локализации валентных электронов на d -конфигурациях связи. В соединениях переходных металлов с неметаллами (O, N) часть валентных p - и d -электронов металла переходят на $2p$ -уровни металлоида [58].

В этих соединениях способность к ковалентному взаимодействию с чужеродными частицами определяется в основном атомами металла из-за большой протяжённости их атомных орбиталей. Уменьшение электронной заселённости d -орбиталей, ответственных за ковалентность связи, приводит к повышенной химической инертности соединения по сравнению с соответствующим металлом. По этой причине образование на рабочих поверхностях металлических электродов оксидных и нитридных фаз препятствует схватыванию электродов и, как следствие, увеличивает их эрозию в процессе ЭИЛ в воздухе по сравнению с таковой в аргоне. Из термодинамического условия схватывания за счёт ликвидации двух свободных поверхностей с внутренней границей следует, что схватывание тем вероятнее, чем больше поверхностная энергия металла.

Схватывание электродов и образование вторичной структуры на рабочей поверхности анода не позволяет построить абсолютный ряд металлов по их эрозионной стойкости и приводит к неаддитивности эрозии. Изучение вторичной структуры на аноде является одной из важных проблем ЭИЛ, так как она влияет на формирование ЛС.

Многочисленное воздействие искровых разрядов приводит к ограничению толщины легированного слоя. Основными причинами, вызывающими ограничение ЛС, являются:

- 1) накопление внутренних напряжений, в том числе за счёт образования в покрытии новых фаз с различными коэффициентами термического расширения α ;
- 2) уменьшение термоусталости покрытия в условиях многократных циклов нагрева и охлаждения его микрообъёмов. (Оба фактора взаимосвязаны и дополняют друг друга);
- 3) образование ультрадисперсной структуры.

Наилучшие условия формирования ИПС возможны при ЭИЛ электродами, обладающими взаимной растворимостью в твёрдом состоянии, а также с образованием соединений с низкими значениями хладноломкости. Это подтверждается экспериментальными данными (рис. 2.28) по ЭИЛ переходными металлами. Вне зависимости от использованных режимов обработки, установок, наибольший привес катода всегда больше при ЭИЛ металлами, образующими неограниченные твёрдые растворы (Cr, V, Zr).

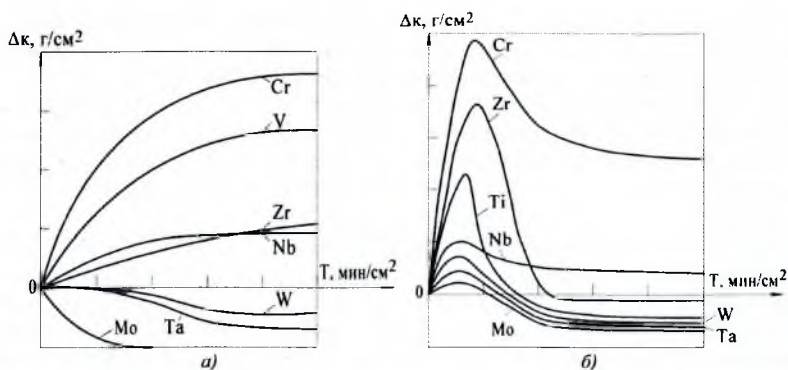


Рис. 2.28. Зависимость привеса катода от времени обработки при ЭИЛ стали 45 переходными металлами с режимами обработки: "средними", $J=18$ А (а) и "жесткими", $J=60$ А (б) на установке ЭФФИ-66, число проходов $n=5$

Идея хрупкого разрушения ЛС под действием импульсных термомеханических нагрузок, предложенная авторами впервые в работе [35], подтверждается корреляцией временных зависимостей привеса катода Δk , величины микроискажений его кристаллической решётки $\Delta a/a$ и размера областей когерентного рассеяния D , установленной рентгеноструктурным исследованием напряжённого состояния поверхности катодов из Мо после их обработки с разной длительностью одноимёнными электродами в инертной среде. Уменьшение Δk сопровождается резким снижением величин $\Delta a/a$ и D при $t > 8$ мин/см². Это означает, что с увеличением длительности обработки под действием циклических нагрузок искрового разряда происходит накопление внутренних напряжений в ЛС, которые затем релаксируют с последующим хрупким разрешением поверхности, вызывающим дробление зёрен.

Полученный результат согласуется с изменением морфологии легированных поверхностей при разных t . На начальном этапе ЭИЛ ($t=1$ мин/см²) формируется сглаженная структура за счёт преимущественно жидкой фазы. С ростом времени легирования до $t > 8$ мин/см² рельеф поверхности резко углубляется в результате её хрупкого разрушения: появляются задиры, сколы, трещины, как следствие интенсификации термомеханического воздействия искрового разряда на легируемую поверхность и релаксации внутренних напряжений.

Критерий термоусталости деталей с покрытием в условиях термоциклирования может быть представлен [94] применительно к ЭИЛ-покрытиям в виде разрушающей разности температур одной эрозионной лунки D_i при действии на неё искровых разрядов за время легирования t с учётом адгезионной прочности покрытия A_i :

$$D_i = \bar{R}QA_i = \bar{R}Q \left[\frac{\tau_{ca}}{\sigma_{en}} \cdot \frac{1}{kh - \tau h(kl)} - \frac{K_1}{\bar{R}Q} \exp(K_2 t) \right];$$

где: K_1, K_2 – коэффициенты; σ_{en} – предел прочности материала покрытия; τ_{ca} – адгезионная прочность; h – толщина белого слоя; \bar{R} – критерий Кинджери; Q – режимный фактор, отражающий форму детали, её теплофизические характеристики и условия теплообмена.

Исходя из экспериментально установленного адгезионного характера разрушения покрытий при ЭИЛ, предполагается, что снижение D_i с ростом t происходит за счёт адгезионной составляющей A_i . Из этой формулы вытекают два следствия:

1. Термостойкость покрытий уменьшается с увеличением толщины слоя h ; это является причиной снижения h при $t > t_c$ [141] (t_c - порог хрупкого разрушения легированного слоя, определяемый временем ЭИЛ, при котором впервые фиксируется отрицательный привес катода Δ_k).

2. Максимально допустимая h реализуется при минимальных внутренних напряжениях; последние возникают в случае образования материалами электродов неограниченных твёрдых растворов [95].

Необходимо отличать средние внутренние напряжения в поверхностном слое образца $\bar{\sigma}$ от локальных напряжений на отдельных участках поверхности σ_n . Первые являются, как правило, растягивающими, увеличиваются с ростом мощности, длительности обработки и определяют характер кинетической зависимости привеса катода. Вторые (σ_n) возникают вследствие неодинакового воздействия искрового разряда на разные участки поверхности из-за неоднородности микрорельефа и фазового состава реальной поверхности, неравномерности подачи электрода-инструмента и возникновения вторичной структуры в процессе обработки. Локальные напряжения определяют дискретный характер формирования легированного слоя за счёт конкуренции процессов наращивания и разрушения материала эрозионной лунки на разных участках поверхности.

С ростом времени обработки динамическое равновесие актов образования и разрушения эрозионных лунок в легированном слое сдвигается в направлении процессов разрушения на счёт интенсификация воздействия искрового разряда, что подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований легированных слоёв [57, 58]. В работе [96], на основании изучения структурных изменений и микротвёрдости в монокристаллах Mo и V в зоне электроэрозионного кратера был сделан вывод об одновременном развитии эффектов упрочнения и разупрочнения. Крайняя неоднородность дислокационной структуры распределения микротвёрдости в этой зоне свидетельствует о наличии комплекса физических процессов, которые протекают на поверхности под воздействием электроимпульсных разрядов (фазовые превращения, термопластическая деформация, закалка точечных дефектов, зарождение микротрещин) и обуславливают неоднородный характер формирования свойств и структуры легированного слоя. Дискретный характер формирования поверхностной структуры отмечается также при трении.

Процесс формирования легированного слоя при многоимпульсной обработке не ограничивается линейным увеличением суммарного привеса катода

$\sum_{t_0}^t \Delta_k$ с ростом T (рис. 2.29, прямая 1) или его последующим спадом для жёстких режимов (кривая 3) как это было установлено в работах [35, 57, 58], но допускает возможность нелинейного уменьшения $\sum_{t_0}^t \Delta_k$ после 1-2 мин ЭИЛ (кривая 2) или даже отрицательных его значений во всём диапазоне t (кривая 4).

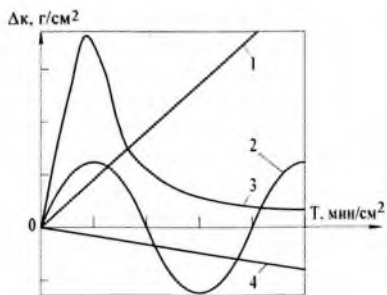


Рис. 2.29. Схема кинетики процессе ЭИЛ: 1,4 – стационарная; 2 – циклическая; 3 – комбинированная

Такая возможность реализуется:

- при ЭИЛ металлов графитом, когда $T_{эл}^a > (3-4)T_{эл}^m$;
- при ЭИЛ легкоплавкими металлами одноимённых подложек, когда $\lambda_a > (5-6)\lambda_k$,
- при ЭИЛ металлов с температурой хладноломкости, превышающей рабочую температуру электродов;
- при ЭИЛ металлами в воздухе, когда на поверхности электродов образуются хрупкие оксиды;
- при схватывании электродов;
- при ЭИЛ твёрдыми, сплавами, когда невелик ток короткого замыкания (<20 А).

Уменьшение $\sum_{k=0}^t \Delta k$ с ростом t и его отрицательные значения свидетельствуют о разрушении поверхности электрода под действием импульсных нагрузок. Этот эффект проявляется также в циклическом характере изменения эффективности (γ) процесса ЭИЛ с ростом времени обработки.

Как было установлено [57, 58] эффективность процесса максимальна на начальном этапе, когда ещё слабо влияние вторичной структуры и невелики внутренние напряжения в рабочих поверхностях электродов. Однако уже после двух минут легирования γ резко уменьшается, приобретает отрицательные значения с момента t_c порога хрупкого разрушения легированного слоя.

Обобщённая модель процесса ЭИЛ отличается от модели процесса ЭИЛ учётом поверхностных явлений на аноде и катоде которые включают: разрушение электродов в жидкой, паровой и твёрдой фазах; схватывание их в момент контакта; изменение свойств рабочих поверхностей за счёт переноса материала и импульсных нагрузок; наличие на катоде в зоне действия искры микрованны, обеспечивающей перекристаллизацию материалов и их физико-химическое взаимодействие; ограничение толщины слоя за счёт внутренних напряжений и термоусталости; дискретный характер формирования ЛС.

2.7. “Обобщения” Б.Р. и Н.И. Лазаренко и некоторые комментарии к ним

Авторы метода электроэрозионной обработки (“электроискровой обработки”) супруги Б.Р. и Н.И. Лазаренко (рис. 1.2), (незадолго до смерти Б.Р. Лазаренко) опубликовали свои “Обобщения” [26, 97]. “Обобщения” – итог их удивительного научного творчества, которое может служить примером для многих учёных, особенно молодых. Ещё в древности считали, что “наука возможна только об общем”; “... научно мыслить значит обобщать” [98].

Поучительной особенностью научного творчества Б.Р. и Н.И. Лазаренко является периодическая, по мере накопления экспериментальных и теоретических данных, их систематизация, которая оформлялась в виде определённых "Обобщений". Следует отметить, что этому способствовала увлечённость Б.Р. Лазаренко методами проведения научной работы М. Фарадея. "Потрёпанный, пожелтевший от времени томик Фарадея был в полном смысле его настольной книгой. Он часто цитировал великого учёного и находил параллель в современных изысканиях с мыслями Фарадея..." [99]. Начав с нескольких обобщений в одной из первых работ [26], в [97] было предложено уже 37. Причём обобщения касались не только электроэрозионной обработки, но и важнейших вопросов, имеющих отношение к прохождению электрического тока через электролит, воздействию электрического тока на живые организмы. Обобщения, изложенные в [97], - это, можно с уверенностью сказать, итог их большой теоретической и экспериментальной работы.

Ранее, кроме [100], обобщения в литературе не обсуждались и не анализировались, хотя, несомненно, представляют значительный научный и практический интерес. На эту особенность научного творчества супругов Лазаренко до сих пор не обращалось должного внимания. Интерес представляет также рассмотрение научного творчества ближайших учеников и последователей "лазаренковской методологии", в частности Б.Н. Золотых, М.К. Мишкевича и других [100], что ранее не рассматривалось.

Особый интерес представляет рассмотрение "Обобщений" применительно к методу ЭИЛ, включающему в себя сложность процессов эрозии, массопереноса вещества электродов, формирования поверхностных слоёв на электродах, изменения их свойств. В связи с этим задачей явилось обсуждение и анализ некоторых обобщений Б.Р. и Н.И. Лазаренко [97], относящихся к процессу ЭИЛ. Следуя традициям Лазаренко, сделана попытка разработки новых обобщений на основе имеющихся на то время экспериментальных и теоретических данных с целью дальнейшего обсуждения и исследования сложных проблем эрозии материала, формирования поверхностных слоёв электродов и их свойств при ЭИЛ. Нумерация обобщений, приведённая в [97], в данной работе приводится в скобках; предлагаемые обобщения - со звёздочкой (* - Прим. авторов).

Обобщения, относящиеся к ЭЭО (1-31), можно условно подразделить на две основные группы.

1. Группа обобщений (1-9), рассматривающих общие вопросы эрозии материалов электродов при электрических разрядах (искровых и дуговых).

2. Группа обобщений (10-31), описывающих частные закономерности эрозии материалов электродов, характерные только для искровых электрических разрядов.

К сожалению, в них не нашли отражения вопросы формирования поверхностных слоёв электродов в процессе ЭИЛ.

При изложении обобщений [97] супруги Лазаренко, прежде всего, обращали внимание на понятие электрической эрозии (обобщения 1, 3, 10), так как, по их мнению, эрозия является основой метода ЭЭО [97, 101].

Следует отметить, что такого взгляда придерживаются практически все исследователи метода ЭЭО [70, 103, 104]. Однако, на наш взгляд, это положение не отражает в полной мере сути метода ЭЭО, так, например, для ЭИЛ основой метода являются также и физико-химические процессы формирования ЛС при искровых разрядах.

Таким образом, в результате действия искрового разряда происходит не только эрозия материала электродов, но и изменения структуры, химического и фазового составов приповерхностного слоя. Даже при ЭЭРО используется эффект изменения в заданном

направлении физико-химических и эксплуатационных поверхностей после обработки [28, 105, 106].

В связи с этим обобщения (1, 20, 22) можно уточнить и дополнить, введя новое обобщение:

Обобщение 1*. “Электроэрозионная обработка токопроводящих материалов основана на использовании процессов электрической эрозии материалов, а также изменении структуры, состава и свойств приповерхностных слоёв электродов после воздействия на них электрических разрядов”.

Для анализа процесса ЭИЛ особый интерес представляют обобщения (2, 7): “Материал электрода, выброшенный действием электрического разряда, в большинстве случаев отлагается на поверхности другого электрода”, (обобщение 2). При этом “искровая форма электрического разряда в подавляющем большинстве случаев сопровождается преобладающей убылью анода” (обобщение 7). Таким образом, на основании обобщений (2, 7) можно сделать вывод, что при ЭИЛ наблюдаются преимущественно эрозия материала анода и перенос продуктов эрозии на катод, что выражается в повышении массы катода (рис. 2.30).

Следует признать, что экспериментальные данные при ЭИЛ железа и сталей в большинстве случаев обобщения (2, 7) подтверждают [103, 104], хотя сами авторы отмечают важнейшую особенность метода ЭИЛ: уменьшение массы катода при длительной обработке [21, 25, 32, 56].

Однако ряд экспериментальных данных противоречит приведённым обобщениям:

1. Это, прежде всего, экспериментальные данные авторов метода, которые показывают, что при воздействии искровых импульсов на электроды (анод-катод) С-Ме, Si-Fe, Al-Fe уменьшается масса катода. Можно предположить, что в этом случае происходит уменьшение массы как анода, так и катода, что характерно для ЭЭРО [25, 56]. Следует отметить, что уменьшение массы катодов из переходных металлов (Ti, Zr, V, Nb, Mo, W, Fe) при ЭИЛ графитом отмечалось также в [16].

2. При воздействии искровых разрядов на рабочую поверхность катода, равную поверхности анода ($S_k=S_a$), при ЭИЛ без поперечной подачи электродов ($u_n=0$) - легирование “заторможенным” электродом [70], обработка поверхности катода из стали У8 анодом из твёрдого сплава Т15К6 приводит к образованию лунки, размеры которой непрерывно увеличиваются при повышении числа импульсов [32]. Утверждается, что если электрические импульсы многократно действуют в одну точку поверхности электродов, то “на катоде образуется не слой перенесённого металла, как это следовало ожидать, а сильно увеличенная в размерах лунка”. Однако в [70] утверждается противоположное - при ЭИЛ легкоплавкими металлами наблюдается непрерывное увеличение толщины ЛС, хотя масса катода также уменьшается за счёт разрушения периферии лунки.

3. В ряде случаев воздействие на поверхность электродов единичных искровых импульсов, приводит к образованию лунок, как на аноде, так и на катоде и, соответственно, к уменьшению их масс.

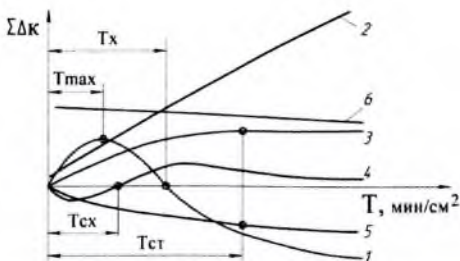


Рис. 2.30. Различные типы кинетических зависимостей электропереноса материала с анода на катод: 1 — кривая массопереноса Б.Р. Лазаренко; 2 — кривая непрерывного повышения массы катода; 3 — стабилизационная кривая (стабилизация процесса после времени $T_{ст}$); 4 — кривая со схватыванием электродов до $T=T_{сх}$; 5 — отрицательный привес $\Sigma_{\Delta k}$ во всём диапазоне времени; 6 — уменьшение $\Sigma_{\Delta k}$ с положительными значениями

Так, в [16] отмечено, что при воздействии единичных разрядов на электроды из монокристаллов ряда металлов (Ag, Al, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn, W) на аноде и катоде образуются лунки с различными очертаниями их поверхностей. На аноде — лунки со следами оплавления и пластическим деформированием оплавленной части, на катоде — резко очерченные формы лунок, являющиеся как бы следствием механического разрушения поверхности. В [107] также показано, что при действии единичных искровых разрядов с использованием реальных режимов ЭИЛ на катоде из Al, Cu образуется пять характерных типов лунок, указывающих на интенсивную эрозию материала электродов. Интерес представляют также экспериментальные данные [108] при ЭИЛ электродами из легкоплавких металлов, твёрдых сплавов при обработке в режиме единичных импульсов и режиме непрерывной подачи. При этом обработка осуществлялась с одинаковым числом импульсов ($n=1000$), а при воздействии в режиме единичных импульсов после каждого импульса электрод охлаждался до температуры окружающей среды — T_0 . В этом случае: $S_k > S_a$; где: S_k , S_a — площадь рабочей поверхности катода и анода, соответственно, а частота следования импульсов при непрерывной обработке составляла 50 Гц. Показано, что, несмотря на одинаковое число искровых импульсов, воздействующих на поверхность электродов с одинаковой энергией, характер изменения их массы различен.

Так, при ЭИЛ в режиме единичных импульсов всегда отмечалось уменьшение массы анода и катода ($-M_a$, $-M_k$), а в случае непрерывной подачи импульсов — уменьшение массы анода и повышение катода ($-M_a$, $+M_k$). В первом случае на поверхности электродов наблюдались отдельно расположенные лунки, во втором — слой изменённой структуры и состава, определённой толщины.

4. При обработке тугоплавких металлов и сталей (например, монокристаллов металлов, тугоплавких соединений) при определённых режимах и условиях ЭИЛ (например, в вакууме, аргоне) [48, 109].

5. При длительном ЭИЛ ($t > t_x$, где t_x — порог хрупкого разрушения ЛС [110], когда в большинстве случаев наблюдается уменьшение массы как анода, так и катода [21, 35, 48, 56, 111].

Такое несоответствие приведённых экспериментальных данных обобщениям (2. 7) связано с тем, что наблюдаются чрезвычайно сложные процессы, происходящие в газовой среде при воздействии искрового разряда на электроды, особенно при их контакте:

а) образование “вторичных структур” (ВС) в приповерхностных слоях электродов (рис.

2.31) за счёт взаимодействия с межэлектродной средой, импульсных термомеханических нагрузок от искрового разряда и переноса материала с противоположного электрода [55, 112];

б) влияние “вторичного” тепла, приводящего к изменению процесса эрозии и условий формирования ЛС [113], что отмечалось в сходных технологических процессах [68];

в) влияние “схватывания” электродов при “контактном” ЭИЛ, приводящем к снижению эрозии материала, а в некоторых случаях превалирующему переносу материала катода на анод (+M_а /-M_к);

г) влияние хрупкого разрушения приповерхностных слоев электродов (особенно из тугоплавких соединений), которое может стать превалирующим [101].

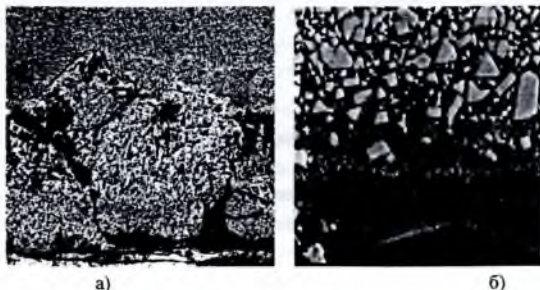


Рис. 2.31. Образование ВС при ЭИЛ стали 45 на аноде: а) Zr, x450, б) BK20, x300

Механизмы воздействия потоков энергии при различных видах электрофизических методов обработки являются частным случаем механизмов при ЭИЛ. Можно отметить влияние следующих факторов при длительном ЭИЛ ($t > t_0$): $t_0 = S_{a,k} / s_{a,k}^d f$;

где: $S_{a,k}$ - площадь поверхности анода и катода соответственно; $s_{a,k}^d$ - площадь лунки на поверхности анода, катода, соответственно; f - частота следования импульсов.

Кроме того, можно отметить, что исследования коэффициента переноса ($K_n = |\Delta k| / |\Delta a|$) металлов и соединений, изменения массы электродов в процессе ЭИЛ [35], а также исследование макро- и микроструктуры поверхности электродов после единичных электрических разрядов [70, 114] показывают, что только часть эродированного материала отлагается на поверхностях обоих электродов с образованием ВС. При этом выбрасываемый материал из лунки отлагается на поверхности собственно электрода, часть его переносится на противоположный электрод, а часть эродированного материала удаляется за пределы поверхностей электродов.

Таким образом, можно уточнить обобщение (2).

Обобщение 2*. При воздействии электрических импульсов на электроды происходит их эрозия и перенос части эродированного материала на противоположный электрод с образованием на его поверхности слоя изменённого состава и структуры - ИПС (рис. 2.31).

Это обобщение справедливо не только для ЭИЛ, но и для ЭЭРО, что подтверждается экспериментами [103]. Однако для ЭИЛ по сравнению ЭЭРО характерна особенность, заключающаяся в возможности повышении массы одного из электродов. Следовательно, можно предложить новое обобщение.

Обобщение 3*. В общем случае, в зависимости от физико-химической природы материала электродов, режимов и условий обработки за определённое время легирования ($t > t_0$, где: t_0 - время протекания одного импульса) возможны три основных случая изменения

массы электродов:

- а) уменьшение массы катода и анода - $(-M_k/-M_a)$;
- б) увеличение массы катода и уменьшение анода - $(+M_k/-M_a)$;
- в) уменьшение массы катода и увеличение анода - $(-M_k/+M_a)$.

Обобщения 2, 3 позволяют сделать вывод, что для повышения эффективности процесса ЭИЛ важен, прежде всего, вопрос о превалирующей эрозии в жидкой фазе одного из электродов (обычно анода), перенос эродированного материала на поверхность противоположного электрода и формирование изменённого поверхностного слоя с заданными свойствами при $K_n \rightarrow 1$. На основании этих выводов, а также последних экспериментальных и теоретических выводов [21, 35, 48], можно сформулировать обобщение, отражающее критерий эффективности формирования ЛС.

Обобщение 4*. Характер формирования макро-, микроструктуры поверхности электродов, изменение их массы в значительной мере зависит от количества электрических импульсов, приходящихся на единицу рабочей площади электродов (удельного времени легирования, t_0).

При этом возможны три характерных случая:

а) воздействие на заданную поверхность электродов единичных импульсов, когда действие определённого электрического импульса не накладывается на действие предыдущих импульсов при $t < t_0$, при этом $T_{a,k}^0 = T_0$; $\Phi_{a,k}^0 = \Phi_{a,k}^p$; где: $T_{a,k}^0$ - температура анода и катода соответственно; $\Phi_{a,k}^0$ - значения физико-химических свойств материала основы анода и катода, соответственно; $\Phi_{a,k}^p$ - значения физико-химических свойств материала рабочих поверхностей анода и катода, соответственно;

б) однократное воздействие электрических разрядов по всей поверхности электродов при $t = t_0$ и $S_{a,k} \gg S_d^d$; где $S_{a,k}$ - площадь воздействия единичными импульсами на аноде и катоде, соответственно; S_d - площадь единичной лунки; $T_{a,k}^0 \neq T_0$; $\Phi_{a,k}^0 \neq \Phi_{a,k}^p$; $t = t_0$;

в) многократное воздействие электрических разрядов по всей поверхности электродов при этом $t > t_0$, $T_{a,k}^0 \neq T_0$; $\Phi_{a,k}^0 \neq \Phi_{a,k}^p$.

В случае "б" образуется минимальный по толщине слой вторичной структуры одновременно на аноде и катоде при $S_a = S_k$; при $S_a < S_k$ слой вторичной структуры образуется, прежде всего, на аноде; при $S_a > S_k$ - на катоде.

В случае "в" завершается образование вторичной структуры и в дальнейшем ЭИЛ осуществляется новыми по структуре и составу материалами. Эволюция структуры и состава вторичной структуры при ЭИЛ определяет реальные процессы эрозии, формирования ЛС и его свойств. Таким образом, на основе анализа обобщений Б.Р. и Н.И. Лазаренко, а также последних данных (после опубликования "Обобщений", 1977 г.) можно предложить несколько уточнённых обобщений.

Обобщение 5*. При многоимпульсной обработке $t > t_0$ происходит повышение температуры электродов ("вторичное тепло"), приводящее к изменению условий эрозии материалов и формированию ИПС.

Обобщение 6*. При многоимпульсной обработке в приповерхностных слоях электродов образуются вторичные структуры за счёт импульсного воздействия на них высоких температур и давлений, переноса материала с противоположного электрода, взаимодействия материала электродов с межэлектродной средой, приводящих к изменению условий процесса эрозии, формирования ЛС и его свойств.

Обобщение 7*. В процессе ЭИЛ, как правило, происходят периодическое образование и разрушение вторичных структур, приводящее к неаддитивности эрозии при формировании

ЛС.

Обобщение 8*. Незакрепленные продукты эрозии в приповерхностных слоях электродов, размеры которых зависят от материала электродов и режимов обработки (вплоть до наночастиц) после утилизации могут быть использованы для создания новых материалов.

Обобщение 9*. Эффективность формирования ЛС зависит от количества перенесенного материала анода на катод (за принятую единицу времени обработки или до t_*), коэффициента переноса K_n , порога хрупкого разрушения t_* , отнесенных к затраченной энергии: $\mathcal{E}_{ЛС} = K_n \cdot t_*/E$.

Другая группа “Обобщений” супругов Лазаренко (13-17) относится к кинетике процессов эрозии, влиянию физико-химической природы материала электродов на их эрозию. В соответствии с обобщением (13), весовое количество материала, выбрасываемого из электродов в результате действия искрового электрического импульса, при прочих равных условиях строго пропорционально энергии импульса. “При этом количество материала анода, выбрасываемого искровыми электрическими импульсами в единицу времени, определяется соотношением (обобщение 17): $\gamma = k \cdot E \cdot \pi$; где: γ – интенсивность эрозии; E – энергия единичного импульса; π – частота импульсов; k – коэффициент пропорциональности”.

Совместное рассмотрение обобщений (14,17) и (15): “При прочих равных условиях искровые электрические импульсы с одинаковой энергией выбрасывают из электродов различные весовые количества материала в зависимости от химического состава материала электродов” позволяет сделать вывод об аддитивности эрозии и существовании определённого ряда материалов, которые должны располагаться в определенной последовательности по эрозионной стойкости. При этом утверждается, что обобщения (14,15) очень напоминают классические законы М. Фарадея. Однако сами авторы утверждали, что только для анода строго соблюдаются правила аддитивности, а для катода они не соблюдаются [21]. Можно согласиться с авторами об аддитивности эрозии материала анода для процесса ЭЭРО, при котором влияние “вторичного тепла” и ВС не так существенно как при ЭИЛ. Исследования кинетики эрозии материала анода при ЭИЛ [35] показали, что не наблюдается аддитивности эрозии его материала, так как в процессе ЭИЛ происходит образование ВС, изменение температуры электродов, приводящих к изменению величины эрозии в разной степени для различных материалов.

Таким образом, аддитивность эрозии материала электродов, а также построение ряда материалов по эрозионной стойкости возможны только при обработке, исключающих образование ВС и нагрев электродов, и, в связи с этим, можно предложить следующее обобщение:

Обобщение 10*. Аддитивность эрозии материала электродов, а также существование определённого ряда материалов по их эрозионной стойкости возможно только при ЭИЛ единичными импульсами, так как исключается образование вторичных структур, влияние вторичного тепла в режиме, обеспечивающем эрозию материала электродов преимущественно в однофазном состоянии.

Супруги Лазаренко, опубликовав свои “Обобщения” не только подвели итог своей блестящей научной работы, но и показали дальнейшие пути использования энергии электричества во благо человека, в том числе, проведя ряд исследований действия концентрированных потоков энергии не только на материалы, но и живые организмы.

После открытия использования концентрированных потоков электрической энергии Б.Р. и Н.И. Лазаренко, во след появились и другие методы использования концентрированных

потоков энергии: лазерный, электроннолучевой и т.д. Однако учёные нашей страны – Б.Р. и Н.И. Лазаренко – были и будут в этом первыми.

Ещё великий Аристотель сказал: “Научно мыслить значит обобщать. А остаться при отдельных взаимно изолированных единичностях, никак не обобщённых, значит отвергать всякую науку об этом единичном и оставаться только со слепым восприятием всего случайного хаоса вещей и не видеть ничего дальше собственного носа. Это не наука, но полное её отсутствие” [98]. В связи с этим, можно смело сказать, что с точки зрения великого Аристотеля, творчество супругов Лазаренко – настоящая, классическая наука. Их “Обобщения” – пример для всех учёных в тщательном, системном, методологическом подходе к изучению фактов и явлений”.

2.8. Особенности ЭИЛ титана и общий подход к выбору электродных материалов, режимов ЭИЛ, межэлектродных сред

2.8.1. Основные положения по эффекту упрочнения и легирования при ЭИЛ

Ряд исследователей считает, что при искровом разряде упрочнение материала происходит в результате преимущественно теплового действия искры при формировании поверхностного слоя [115, 116]. Другие [59, 117] считают, что эффект упрочнения происходит только в результате переноса материала анода на катод. В ряде работ сделан вывод, что упрочнение происходит как в результате переноса вещества электродов, так и в результате теплового действия искрового разряда [63, 65]. Анализ литературы и наших исследований позволяет сделать выводы об основных взглядах на процесс упрочнения:

1. Процесс упрочнения происходит за счёт осаждения на поверхности катода материала анода [118] при электроискровом разряде. Считают, что наибольший эффект наблюдается в том случае, если в качестве материала легирующего электрода используются материалы с наибольшей твёрдостью и износостойкостью. В этом случае можно условно записать:

$$H_{\text{упр}} = f(\text{Me}_{(a)} + T_{(k)}),$$

где: $H_{\text{упр}}$ – эффект упрочнения, $\text{Me}_{(a)}$ – характеристики материала легирующего электрода; $T_{(k)}$ – температура в зоне расплава катода при воздействии электрического разряда (рис. 2.1, а). При этом в межэлектродном промежутке температура может достигать $\sim 10\,000\text{ }^\circ\text{C}$.

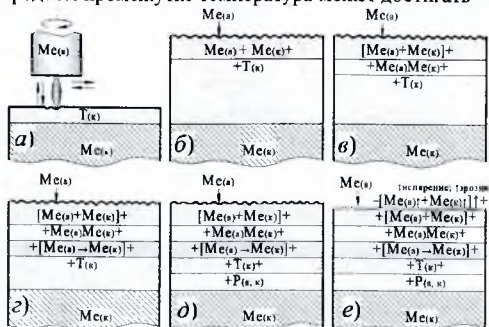


Рис. 2.32. Схемы основных последовательно- и параллельно-действующих процессов упрочнения при ЭИЛ: $\text{Me}_{(a)}$ – материал анода; $\text{Me}_{(k)}$ материал катода; $T_{(k)}$ – температура в зоне расплава катода; $[\text{Me}_{(a)} + \text{Me}_{(k)}]$, $(\text{Me}_{(a)}, \text{Me}_{(k)})$, $[\text{Me}_{(a)} \rightarrow \text{Me}_{(k)}]$ – образование твердых растворов, соединений, диффузия материала анода к катод, соответственно; $P_{(a,k)}$ – импульсно-механические воздействия на материал покрытия; $[\text{Me}_{(a)} \rightarrow \text{Me}_{(k)}] \uparrow$ – испарение и эрозия материалов анода и катода

2. Поверхностный слой после ЭИЛ представляет собой результат взаимодействия материалов анода, катода и межэлектродной среды. При этом в зоне воздействия электрических разрядов (рис. 2.32, а) нагревается катод: $T_{(к)}$. На разогретую часть $T_{(к)}$ катода $Me_{(к)}$ осаждается расплавленный металл анода $Me_{(а)}$: $[Me_{(а)}+Me_{(к)}+T_{(к)}]$ (рис. 2.32, б). Под воздействием высоких температур в зоне расплава катода образуются твёрдые растворы, химические соединения: $Me_{(а)}, Me_{(к)}$ (рис. 2.32, в), в том числе с кислородом и азотом воздуха (оксиды, нитриды), которые осаждаются на нём. Кроме того, следует учесть влияние диффузии материала анода $Me_{(а)}$ в материал катода $Me_{(к)}$: $[Me_{(а)} \rightarrow Me_{(к)}]$ (рис. 2.32, г). Следовательно, учитывая вышеперечисленные процессы при ЭИЛ, эффект упрочнения и формирование ЛС можно записать:

$$N_{упр} = f \{ [Me_{(а)}+Me_{(к)}+T_{(к)}] + (Me_{(а)}, Me_{(к)}) + [Me_{(а)} \rightarrow Me_{(к)}] \};$$

где: $Me_{(а)}, Me_{(к)}, T_{(к)}$ – эффекты формирования упрочнённого поверхностного слоя в результате взаимодействия материалов анода, катода, температуры, полученных твёрдых растворов, химических соединений и влияния диффузии.

3. Процесс упрочнения и формирования поверхностного слоя происходит как за счёт переноса и взаимодействия материала электродов, так и за счёт импульсного воздействия высоких температур и давлений $P_{(а,к)}$ [35] (рис. 2.32, д), которые приводят к появлению крайне неравновесных структур, новых фаз, дроблению зерна. Кроме того, процесс ЭИЛ сопровождается процессом испарения материалов анода и катода в газовой фазе, а также процессом их эрозии (преимущественно анода) в жидкой и твёрдой фазах: $[Me_{(а)}] \rightarrow Me_{(а)г}$. С учётом перечисленных процессов общее выражение эффекта упрочнения и формирования ЛС при ЭИЛ будет:

$$N_{упр} = f \{ [Me_{(а)}+Me_{(к)}+T_{(к)}] + (Me_{(а)}, Me_{(к)}) + [Me_{(а)} \rightarrow Me_{(к)}] + P_{(а,к)} + [Me_{(а)}] \rightarrow Me_{(а)г} \} \};$$

где: $P_{(а,к)}$ – импульсное воздействие на материал упрочнённого слоя; $Me_{(а)г}, \uparrow$; $Me_{(а)г}, \downarrow$ – испарение и эрозия, соответственно, материалов анода и катода.

В литературе сравнительно мало работ о влиянии природы материала электродов на процесс формирования упрочнённого слоя, особенно при ЭИЛ титана и его сплавов. Это затрудняет выбор электродного материала при ЭИЛ конкретных металлических материалов, а также режимов обработки.

В связи с этим научный и практический интерес представляло рассмотреть особенности и поведение титана по сравнению с другими металлами при ЭИЛ в воздушной среде, аргоне и в вакууме.

2.8.2. Эрозионная стойкость металлов при ЭИЛ тех же металлов, в том числе титановых, на воздухе и в аргоне

В работах по электронскому легированию не рассматривалось изменение эрозии анода при упрочнении подложки тем же (одноимённым) материалом, хотя этот вопрос важен для выяснения влияния природы материала катода на эрозию анода. В связи с этим нами было исследовано изменение эрозии материала анода при ЭИЛ электродами из одноимённых металлов IV-VI групп: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. Электронское легирование осуществлялось на установке ЭФИ-Электром-25 при режимах: $I_{уп} = 110$ А, $U_{xx} = 19$ В, $C = 400$ мкФ, $t = 1$ мин; ЭИЛ проводилось в атмосфере воздуха и в аргоне [18, 27, 36].

В таблице 2.9 приведены значения эрозии анодов при ЭИЛ катодов из одноимённых металлов и железа. При упрочнении переходными металлами железного катода эрозия анода в общем случае уменьшается от металлов IV группы к металлам V и VI групп. Такого изменения эрозии не наблюдается при упрочнении электродами из одноимённых металлов. Значения эрозии анода при обработке одноимёнными электродами из титана и циркония более чем на порядок меньше, чем при упрочнении ими железного катода. Кроме того, при упрочнении электродами из Ti и Zr иногда увеличивается вес анода.

Следует отметить, что работа вибратора в этом случае неустойчива. В начале процесса упрочнения, как это было установлено осциллографированием, наблюдается периодическое схватывание (время схватывания 0,01-0,1 с.); в этом случае энергия сжатой пружины

вибратора еще достаточна для разъединения электродов. При увеличении времени обработки (более 0,2-0,7 с.) наблюдается приваривание электродов. Оно происходит при упрочнении как в аргоне, так и в воздухе. При этом для разъединения электродов необходимо прикладывать дополнительную механическую нагрузку.

Значения эрозии при упрочнении электродами из одноименных металлов V и VI групп уже почти не отличаются от значений эрозии при упрочнении железного катода. Это свидетельствует о значительном влиянии природы материалов электродов на их схватывание и, следовательно, на эрозию анода при ЭИЛ из одноименных материалов.

Таблица 2.9. Эрозия анода из переходных металлов при электроискровом легировании имитаторов из одноименных материалов, а также катода из железа

Материал анода	Эрозия анода при упрочнении, $\Delta r \cdot 10^{-4}$ г-атом			
	На воздухе		В аргоне	
	Me-Fe	Me-Me	Me-Fe	Me-Me
Ti	15,3	$\pm 0,2$	1,3	$\pm 0,1$
Zr	11,0	0,05	0,8	0,05
V	2,5	0,7	0,8	0,5
Nb	0,8	0,3	0,5	0,3
Ta	0,5	0,3	0,4	0,3
Cr	1,0	0,7	0,5	0,4
Mo	0,4	0,4	0,4	0,4
W	0,4	0,5	0,4	0,4

Склонность к схватыванию объясняется в работах [32, 77, 119] способностью контактирующих металлов образовывать не только металлические связи, но связи, "имеющие другую природу", определяемые относительным расположением металлов в периодической системе элементов, взаимной растворимостью и природой образующихся фаз. На самом же деле при образовании адгезионных связей определяющим является донорно-акцепторное взаимодействие материала электродов в зоне их контакта, характер которого при прочих равных условиях зависит от особенностей электронного строения контактирующих металлов [19].

Применительно к электроискровому легированию это связано еще и с тем, что при контакте электродов происходит неравномерный их нагрев: точка, наибольшего нагрева смещается в сторону анода. Неодинаковый нагрев различных областей электродов приводит и к различной степени локализации валентных электронов в энергетически устойчивые конфигурации, причём наибольшая степень локализации валентных электронов в такие конфигурации должна быть в наиболее нагретых областях [19], что приводит к активному электронному обмену, направленному в сторону анода.

Из этого следует, что донорно-акцепторное взаимодействие должно быть наиболее интенсивным при использовании в качестве материала электродов металлов, обладающих значительным количеством нелокализованных, легко возбуждаемых электронов, которые способны дополнительно образовывать устойчивые конфигурации (например, в случае Ti и Zr повышение локализации валентных электронов приводит к полиморфным $\alpha \rightarrow \beta$ превращениям), что в действительности и наблюдается.

При увеличении числа электронов на d-оболочке у исследуемых металлов и соответственно с ростом степени локализации их в стабильные конфигурации способность металлов к донорно-акцепторному взаимодействию уменьшается. Это определяет понижение склонности к схватыванию при переходе от Ti, Zr к V, Cr. Следует отметить, что такие металлы, как хром, молибден и вольфрам, имеют более высокие температуры начала образования адгезионных связей, т. е. высокая степень локализации валентных электронов требует больших затрат для термического возбуждения этих металлов. В связи с этим при обработке подложек из Cr, Mo, W одноименными электродами при указанных режимах схватывание не наблюдалось. Это согласуется с выводами работы [120] о том, что среди

чистых металлов наиболее приемлемыми в качестве контактных являются Та, Мо, W, обладающие наименьшей способностью к схватыванию.

Следует отметить, что при длительном упрочнении (более 3-4 мин/см²) электродами из Ti и Zr на воздухе наблюдается резкое (на порядок) увеличение эрозии анода. Это связано с охрупчиванием материала электродов вследствие интенсивного растворения в нем кислорода, как элемента внедрения. В подтверждение этого в продуктах эрозии электродов из металлов IV группы содержатся преимущественно частицы неправильной формы с рваными краями и размером до 1-2 мкм.

При использовании в качестве материала катода железа интенсивность электронного обмена уменьшается. Это связано с тем, что железо, как и Ti и Zr, является сильным донором электронов [19] при отсутствии возможности локализации в энергетически наиболее устойчивые конфигурации. В связи с этим в парах Ti-Fe или Zr-Fe происходит сильное электрон-электронное взаимодействие. Однако такой обмен не сопровождается образованием стабильных электронных конфигураций и приводит не к схватыванию, а к отгаливанию. По этой причине при упрочнении железа титаном и цирконием схватывания не наблюдалось.

Таким образом, исследование особенностей эрозии анода из переходных металлов IV-VI групп при электроискровом легировании катодов из одноимённых материалов показало, что при применении в качестве материала электродов переходных металлов IV группы (Ti, Zr), обладающих наибольшей долей нелокализованных электронов, наблюдается интенсивное их схватывание, что приводит к резкому понижению эрозии анода, например, по сравнению с эрозией при упрочнении катода из железа. При упрочнении электродами из металлов V и VI групп, имеющих значительную долю локализованных электронов, схватывание их уменьшается, а следовательно, и снижается его влияние на эрозию анода. В этом случае эрозия анода лишь незначительно отличается от эрозии этих металлов при легировании железного катода.

2.8.3. Особенности эрозии анода и переноса эродированного материала на катод при ЭИЛ титаном и другими металлами

При ЭИЛ сталей твёрдыми сплавами и феррохромом наблюдается преимущественно эрозия материала анода [21, 73], при этом в первые минуты протекания процесса упрочнения фиксируется только положительный привес катода. В этом случае процесс формирования упрочнённого слоя и эффективность использования материала легирующего электрода можно характеризовать изменением веса катода с течением времени обработки и предложением в работе [27] критерием – коэффициентом переноса материала анода на катод, либо критериями, предложенными в работе [120].

В ряде исследований при электроискровом упрочнении тугоплавких металлов (например, переходных металлов IV-VI групп) и при использовании инертных межэлектродных сред в определённых условиях наблюдался отрицательный привес катода при наличии упрочнённого слоя на его поверхности. В этом случае применение указанных выше критериев становится невозможным и для оценки процесса формирования упрочнённого слоя необходимы данные по эрозии материала катода. Кроме того, как показали рентгеноспектральные исследования материала анода, в его поверхностном слое обнаруживается присутствие материала катода. Для правильного понимания хода протекания процесса формирования упрочнённого слоя необходимо оценить хотя бы порядок величины количества материала катода, переносимого на анод. Однако таких данных нет.

В связи с этим исследовалась эрозионная стойкость переходных металлов IV-VI групп при использовании их в качестве материала катода [27]. Материалом анода служило железо (99,99%). При определении количества вещества катода, переносимого на анод, использовались аноды из титана, циркония и вольфрама, а материалом катода являлось железо.

Электроискровое легирование осуществлялось на установках ЭФИ-10 и ЭФИ-25 в аргоне и воздухе.

Эрозия катода определялась по следующей методике. Образцы из переходных металлов IV-VI групп размером 10x10x1 мм легировали материалом анода из железа, при этом измеряли вес анода и катода до и после обработки. Упрочнённые образцы растворяли в 40-50 мл HCl (1:1) при кипячении в течение часа, раствор отфильтровывали и обрабатывали образец вторично таким же количеством кислоты. Во втором фильтрате железо не было обнаружено. Затем пластину металла растворяли в смеси плавиковой и азотной кислот. После полного растворения добавляли 10 мл H₂SO₄ (уд. вес 1,84) и упаривали раствор до паров серной кислоты. Заканчивали определение железа калориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой отдельно в солянокислом фильтрате и в сернокислом растворе. Точность метода ±0,001%. Было установлено, что железное покрытие полностью растворяется в HCl (1:1) при кипячении в течение часа, а количество железа, найденное в сернокислом растворе, соответствует содержанию железа в нелегированном образце (эталон).

Кроме калориметрического метода, для количественного определения железа в растворе использовалась установка «Atomic absorption spectrophotometer, Varian AA-4», позволяющая с высокой степенью точности (±1% от содержания элемента) фиксировать малые следы металла в растворе. Оба метода дали совпадающие результаты.

Разность количеств железа в легированном образце и образце-этalone даст величину перенесённого на катод материала анода. Значения эрозии катода определяются как разница привеса катода и количества перенесённого на катод материала анода.

При определении количества материала катода, перенесённого на анод, в качестве анода использовались образцы из титана, циркония и вольфрама размером 5x5x5 мм, которые исследовались по указанной методике после легирования железного катода с удельной длительностью 1 мин/см².

В табл. 2.10 приведены данные по эрозии материала катода из переходных металлов IV-VI групп. Видно, что эрозия катода в 5-10 раз меньше эрозии анода. Исключение составляет эрозия анода при ЭИЛ титанового и циркониевого катодов в аргоне. Значения эрозии анода в этом случае лишь в 1,7-1,8 раза превышают значения эрозии катода. Объясняется это интенсивным схватыванием электродов, при котором может происходить перенос материала катода на анод.

Таблица 2.10. Значения эрозии катодов (г-атом · 10⁻⁵) из переходных металлов IV-VI групп при упорочнении их железом ($I_{кx} = 4,4$ А, $U_{кx} = 75$ В, $C = 300$ мкФ)

Материал катода	Упрочнение в аргоне		Упрочнение в воздухе	
	Анода	Катода	Анода	Катода
Ti	3,4	2,0	9,6	3,0
Zr	2,7	1,5	9,4	2,8
Nb	6,2	1,2	7,1	1,5
Cr	6,8	1,2	7,1	1,6
Mo	4,6	0,75	6,3	2,1
W	2,7	0,25	6,0	1,3

Следует отметить, что наблюдается уменьшение эрозии от металлов IV группы к металлам VI группы, как и в случае эрозии этих металлов при использовании в качестве анода [18].

Несмотря на одинаковый ход зависимости эрозии анода и катода от природы их материала, характер разрушения каждого электрода различен, на что указывает гранулометрический состав продуктов эрозии. Как показано в работе [76], продукты эрозии материала анода состоят из частиц, образовавшихся из жидкой фазы (шарообразные частицы) и в результате хрупкого разрушения (частицы без определенной формы с рваными краями).

При анализе продуктов эрозии катодов из переходных металлов IV-VI групп (продукты эрозии анода отделялись при помощи магнита) выявлено, что большинство частиц

имеет шарообразную форму, что указывает на возникновение их из жидкой или парообразных фаз. К такому же выводу пришёл и О.И. Авсиевич [46], исследовавший эрозию стального катода. Однако отметим, что в соответствии с выводами работы [38], для исследуемых материалов катода наибольшее количество частиц образовалось из жидкой фазы. В этом случае можно предположить превалирующее влияние на эрозию катода теплофизических констант его материала и в первую очередь температур плавления и кипения.

Зависимость эрозии материалов катодов от их температур плавления и кипения представлена на рис. 2.32. Видно, что изменение эрозии катода коррелирует с обеими константами материала.

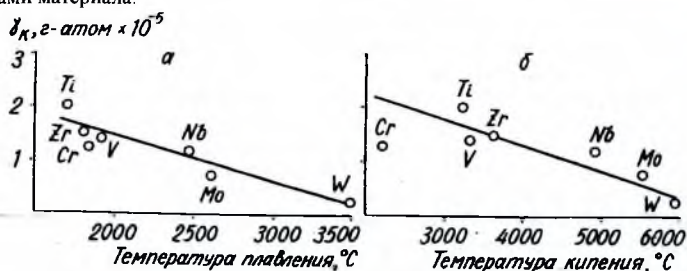


Рис. 2.32. Зависимость эрозии катода от температур плавления (а) и кипения (б) его материала. Анод – Fe, $I_{\text{ан}}=4,4 \text{ А}$, $U_{\text{кк}}=75 \text{ А}$, $C=300 \text{ мкФ}$, межэлектродная среда – аргон, время легирования – 1 мин

При упрочнении в воздушной межэлектродной среде возрастает эрозия всех материалов, применяемых в качестве катода; наиболее значительное увеличение эрозии наблюдается для титана и циркония, что обусловлено интенсивным взаимодействием их с кислородом воздуха, и особенно для молибдена и вольфрама, вследствие образования этими металлами летучих окислов MoO_3 и WO_3 .

Рентгеноспектральное исследование рабочей поверхности анода после ЭИЛ показало, что во всех случаях в ЛС анода наблюдается присутствие материала катода. Этот перенесённый материал затрудняет определение эрозии анода, особенно в случае схватывания электродов. Как видно из табл. 2.11, при упрочнении в воздухе содержание материала катода в аноде незначительно по сравнению с эрозией анода (0,76 % эрозии анода). При упрочнении в аргоне в связи со схватыванием электродов количество эродированного материала анода соизмеримо с количеством материала катода, перенесённого на анод. В этом случае проведение процесса легирования нецелесообразно в связи с тем, что значительное количество материала катода будет многократно участвовать в процессе переноса с анода на катод и обратно.

Таблица 2.11. Величины эрозии анода и количество материала катода, перенесённого на анод ($I_{\text{ан}}=70 \text{ А}$, $U_{\text{кк}}=19 \text{ В}$, $C=400 \text{ мкФ}$)

Материал анода	Упрочнение в воздухе		Упрочнение в аргоне		Содержание в эталоне, %
	Эрозия анода, г	Содержание материала катода в аноде, %	Эрозия анода, г	Содержание материала катода в аноде, %	
Ti	0,0784	0,1	0,000	0,118; 0,11*	0,009; 0,0149*
Zr	0,1125	0,034	0,0025	0,067; 0,075*	0,023; 0,014*
W	0,02	-	0,0221	-	0,0008

* Данные получены на установке "Varian"

Изменение величин эрозии электродов и переноса вещества анода на катод при различном времени обработки представлено на рис. 2.33.

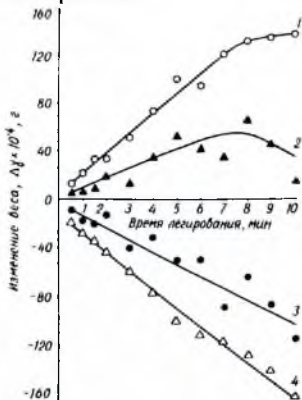


Рис. 2.33. Зависимость эрозии электродов и переноса материала анода на катод от времени обработки: 1 — количество материала анода в катод; 2 — привес катода; 3 — эрозия катода; 4 — эрозия анода. Анод — Fe, катод — Mo, $I_{\text{ан}}=4,4$ А, $U_{\text{кк}}=75$ А, $C=300$ мкФ, межэлектродная среда — 9 аргон

Видно, что эрозия анода линейно возрастает с увеличением продолжительности обработки; при этом привес катода периодически изменяет свою величину. По данным [86], последнее связано с периодическим разрушением поверхностного слоя на катоде. Однако, несмотря на разрушение упрочнённого слоя в процессе обработки, количество материала анода в катод непрерывно увеличивается, хотя после 7 минут легирования количество переносимого материала стабилизируется; при этом наблюдается в общем случае тенденция снижения веса катода (кривая 2). Одновременно с переносом материала анода на катод происходит эрозия самого материала катода, которая при увеличении времени обработки непрерывно возрастает (кривые 2 и 3). При относительном уменьшении количества переносимого материала анода на катод после определённого времени ЭИЛ это является причиной того, что невозможно получить неограниченные толщины упрочнённого слоя. В случае упрочнения молибденового катода толщина легированного слоя не превышала 0,1 мм. Таким образом, показано, что при использовании в качестве катода переходных металлов IV-VI групп наибольшую эрозию имеет титан, также как и при использовании этих металлов в качестве анода.

2.8.4. ЭИЛ титана в вакууме в сравнении с другими металлами

В работе [32] показано, что если электрические импульсы многократно действуют в одну точку, то при обработке в воздухе при нормальном давлении на катоде образуется не слой нанесённого металла, а лунка, по размерам превышающая сечение легирующего электрода. Ввиду того, что при обработке в вакууме нанесённые слои получаются лучшего качества [121], представилось интересным изучить процесс ЭИЛ в вакууме при обработке одной точки катода.

Исследования проводились на установке, описанной в работе [121]. ЭИЛ осуществлялось на аппарате ЭФИ-Электром-10 ($U = 75$ В, $I_{\text{раб}} = 1,5-2$ А, запас энергии 0,9 Дж; 4-й режим). Если электроды сваривались, то обработка проводилась на 1-м режиме ($U=15$ В, запас энергии 0,04 Дж). В качестве анода применялись W, Ta, Mo, Zr, Ti, Cr. Cu. Катодом, служили Ст. 45 и армо-железо. Процесс изучался и при одинаковых материалах электродов: W-W, Mo-Mo, Zr-Zr, Ti-Ti, Cu-Cu.

Обработка проводилась при давлении воздуха 760, 100, 10, 10^{-1} и 10^{-4} мм рт. ст. Время ЭИЛ составляло 20 мин.

В экспериментах изучалась зависимость величины эрозии анода и привеса катода от давления воздуха, окружающего разрядный промежуток, а также зависимость микротвёрдости нанесённого слоя и подслоя от давления воздуха, при котором осуществлялось нанесение.

На рис. 2.34 изображена зависимость эрозии анода (а) и привеса катода (б) от давления воздуха. Анализ кривых (а) показывает, что для большинства исследованных металлов анода при снижении давления воздуха от 760 до 10^{-1} мм рт. ст. величина эрозии увеличивается, при дальнейшем уменьшении давления до 10^{-4} мм рт. ст. для большинства металлов она изменяется весьма незначительно, за исключением циркония и молибдена, для которых величина эрозии возрастает.

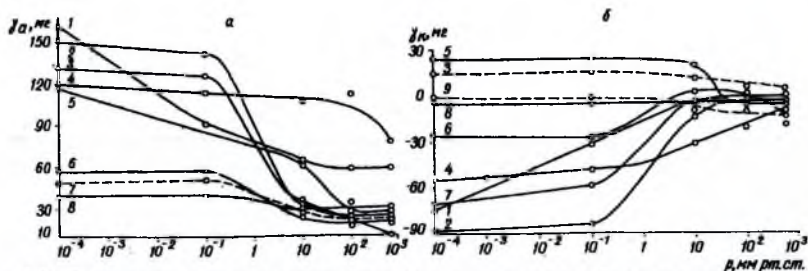


Рис. 2.34. Зависимость величины эрозии анода (а) и привеса катода (б) от давления воздуха при обработке в одной точке. Материал анода: цирконий (1), ниобий (2), медь (3), тантал (4), молибден (5), вольфрам (6), титан (7), ванадий (8), хром (9). Материал катода – Ст. 45 (4-й режим)

Привес катода (рис. 2.34,б) для большинства металлов, используемых в качестве анода, является величиной отрицательной, т.е. эрозия катода превышает вес перенесённого с анода вещества. При уменьшении давления до 10^{-1} мм рт. ст. величина эрозии катода для большинства металлов возрастает, при дальнейшем снижении давления до 10^{-4} мм рт. ст. эрозия катода изменяется незначительно. Исключение представляют молибден, вольфрам и медь: для анодов из этих металлов получен положительный привес катода и большая толщина нанесённого слоя даже при давлениях 10^{-1} мм рт. ст. и ниже. При обработке этими металлами получен положительный привес для анода из молибдена при давлениях, меньших 10 мм рт. ст., из меди – для всего исследуемого интервала давлений, а для вольфрама – в интервале давлений 100-10 мм рт. ст. Если катодом служило армо-железо, результаты были аналогичными.

При обработке одноимёнными электродами получены данные (рис. 2.35), мало отличающиеся от предыдущих.

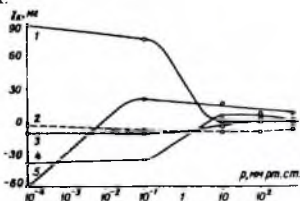


Рис. 2.35. Зависимость привеса катода от давления воздуха. Материал анода и катода: молибден (1), титан (2), ниобий (3), медь (4), вольфрам (5); кривые 2, 3 – 1-й режим; 1, 4, 5 – 4-й

ЭИЛ титаном и ниобием осуществлялось на первом режиме ввиду того, что при обработке на режиме с большим запасом энергии в импульсе электроды сваривались.

Практический интерес представляет слой молибдена толщиной до 2 мм на Ст. 45, армо-железе и молибдене. Если обработку производить последовательно в точках, удалённых друг от друга на расстояние, меньшее толщины электрода, можно получить на требуемой площади поверхности образца сплошные покрытия значительной толщины (2 мм). Если молибден нанесён при атмосферном давлении (рис. 2.36, а), то на поверхности стали под слоем молибдена обнаруживается зона термического влияния и взаимной диффузии, которая по твёрдости превышает микротвёрдость стали.

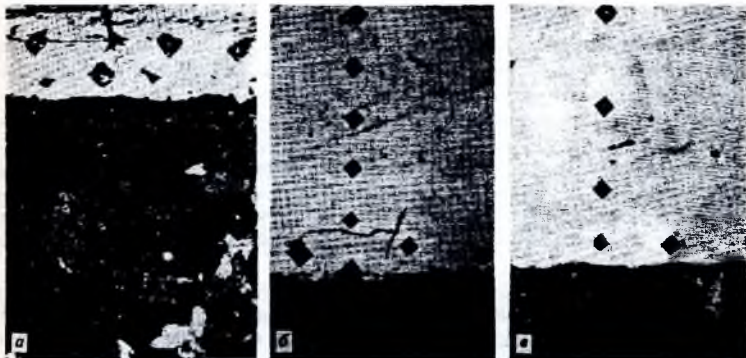


Рис. 2.36. Микроструктура образцов после ЭИЛ при $E=0,9$ Дж (4-й режим), материал анода молибден, катода - Ст. 45; давление воздуха, окружающего электроды при обработке: 760 (а), 10^{-1} (б) и 10^{-4} (в) мм рт. ст.

Микротвёрдость ЛС, нанесённого при давлениях 10^{-1} и 10^{-4} мм рт. ст. (рис. 2.36,б,в), наибольшая вблизи поверхности стали (рис. 2.37) и уменьшается при удалении от границы сталь-молибден в сторону молибдена.

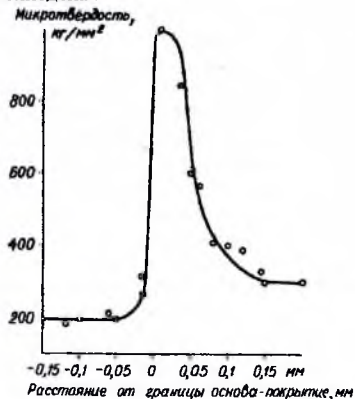


Рис. 2.37. Изменение микротвёрдости по сечению образца из Ст. 45 с молибденовым покрытием, нанесённым на 4-м режиме при давлении воздуха 10^{-1} мм рт. ст. Слева от нуля - Ст. 45

Это можно объяснить тем, что у границы сталь-молибден образуется карбид молибдена, а по мере удаления от границы в сторону толстого покрытия содержание углерода резко уменьшается.

Особенностью эрозии анода из молибдена является то, что основная масса металла эродирует из центральной части анода (рис. 2.38) (анод затачивался в виде пирамиды с углом 90°). Нанесённый при этом слой имеет форму бугра, поперечное сечение которого сходно с продольным сечением анода.

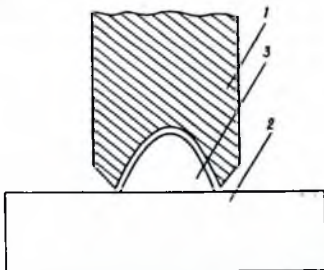


Рис. 2.38. Форма электродов после ЭИЛ на 4-м режиме в одной точке при давлении воздуха 10^{-1} мм рт. ст. Материал анода – молибден (1), катода – Ст. 45 (2), покрытие из молибдена (3)

Если слои, нанесённые в воздухе при нормальном давлении, имеют трещины и большое количество микропор, то слои молибдена, нанесённые в вакууме, лишены их (рис. 2.36, б, в).

Таким образом, можно заключить, что на исследуемых режимах толстые покрытия получают только для определённых сочетаний материалов электродов. Объяснить это можно на основании следующей модели. Если наносимый металл имеет достаточно большой коэффициент поверхностного натяжения (для молибдена $2,05 \text{ Дж/м}^2$), то перенесённый в жидкой фазе металл осаждается в виде полушара на катоде и успевает в таком виде закристаллизоваться за время, меньшее скважности импульсов ($0,01 \text{ сек}$), так как теплоёмкость молибдена из всех исследованных металлов (за исключением хрома) наименьшая. Площадь эрозионной лунки на аноде несколько превышает площадь, занимаемую перенесённой порцией металла. По этой причине высота перенесённого бугра над первоначальной поверхностью катода превосходит глубину эрозионной лунки на аноде. Следующий разряд происходит между вершиной перенесённого выступа на катоде и наиболее глубокой частью лунки на аноде. Это приводит к дальнейшему увеличению глубины лунки и высоты бугра. При этом определённое число импульсов приходится на боковые поверхности бугра и лунки, вследствие чего увеличивается площадь поперечного сечения и площадь основания бугра. Привес катода при обработке в вакууме в этом случае остается положительной величиной, так как внутренняя поверхность лунки препятствует разлету частиц (продуктов эрозии анода) в окружающее пространство.

Тантал и вольфрам, обладая также большим коэффициентом поверхностного натяжения, не осаждаются на стали в виде бугра, по-видимому, потому, что их температуры плавления (3270 и $3650 \text{ }^\circ\text{К}$, соответственно) превышают температуру кипения железа. Как видно, по этой причине, а также потому, что теплоёмкость, их выше, чем у молибдена, расплавленные продукты эрозии этих металлов, попадая на стальной катод, вызывают его интенсивное испарение. Это препятствует образованию первичного бугра при легировании Ст. 45 более тугоплавкими, чем молибден, танталом и вольфрамом.

При обработке определённой площади [121] отрицательный привес катода даже при обработке анодом из молибдена объясняется, по-видимому, тем, что при перемещении анода разряды происходят между выступами на аноде и перенесёнными выступающими частицами на катоде. Благодаря этому поверхность анода сглаживается и лунки не образуются.

Таким образом, при уменьшении давления воздуха при ЭИЛ титаном наблюдаются низкие значения эрозии анода и привеса по сравнению с другими металлами, а при использовании одноимённых электродов не наблюдается привеса катода вне зависимости от уменьшения давления воздуха.

2.8.5. Влияние схватывания электродов на эрозию анода при ЭИЛ титаном и другими металлами

ЭИЛ осуществлялось на воздухе (при различном разрежении) и в аргоне на установках чистового (ЭФИ-46А), грубого легирования (ЭФИ-25А) и на установке ЭФИ-54А. Материалами анода и катода служили поли- или монокристаллы переходных металлов IV – VI групп (99, 96 – 99, 999% основного металла), материалом катода – железо [77].

Через каждую минуту процесса измерялась эрозия анода γ_a и привес катода γ_k ; точность измерения не превышала 5%. Рентгеноструктурный анализ рабочих поверхностей электродов (табл. 2.39) проводился на установках ДРОН-0,5 в CuK_2 -излучении и УРС-1,0 в камерах РКД в CuK_2 - и CoK_2 -излучениях. По изменению характера кривых тока и напряжения при осцилографировании процесса ЭИЛ регистрировалось начало схватывания электродов. Осцилографирование проводилось на шлейфовом осциллографе Н700.

Таблица 2.39. Результаты рентгеноструктурного исследования рабочих поверхностей электродов после ЭИЛ железа переходными металлами* ($t=10$ мин, $E=0,24$ Дж.)

Легировующий металл	Анод		Катод	
	На воздухе	В аргоне	На воздухе	В аргоне
Ti	$\alpha\text{-Fe}$, Ti, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 , Fe_2Ti , TiN	$\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$, Ti	Ti, $\alpha\text{-Fe}$, TiO_2	Ti, $\alpha\text{-Fe}$
Zr	ZrO_2 , Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe}$, Zr, ZrO_2	Zr, Fe, ZrO_2	Zr, $\alpha\text{-Fe}$, ZrO_2
Nb	Nb, $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3N , FeNbO_4	Nb, $\alpha\text{-Fe}$	Nb, Nb_2Fe_3 , $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2O_3	Nb, Nb_2Fe_3 , $\alpha\text{-Fe}$
Ta	Ta, $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2O_3	Ta, $\alpha\text{-Fe}$	Ta_2Fe_3 , $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2O_3	Ta_2Fe_3 , $\alpha\text{-Fe}$
Cr	Cr, $\alpha\text{-Fe}$, Cr_2O_3 , Fe_2O_3	Cr, $\alpha\text{-Fe}$	FeCr , $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2O_3	FeCr , $\alpha\text{-Fe}$
W	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}$, W, Fe_3N , WO_3	W, Fe_3N , $\alpha\text{-Fe}$	W, $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2O_3	W, $\alpha\text{-Fe}$

Фазы расположены в порядке их количественного содержания

В табл. 2.40 даны значения эрозии переходных металлов IV – VI групп при чистовом и грубом ЭИЛ одноименных металлов, железа и титана в аргоне и на воздухе. Полученные данные приводят к следующим общим выводам: эрозия в ряду металлов от IV (Me^{IV}) к группе (Me^{VI}) закономерно уменьшается при ЭИЛ железных подложек как в аргоне, так и на воздухе; при легировании одноименных металлов, а также титана подобная закономерность отсутствует; при легировании металлами IV группы эрозия анода в аргоне существенно меньше, чем на воздухе, тогда как эрозия Mo и W одинакова в обоих случаях.

При нормальном давлении воздуха эродирует преимущественно материал анода; с уменьшением давления до 13,3 Па наблюдается обратный процесс, связанный со схватыванием электродов, – перенос материала с катода на анод; при этом масса анода в большинстве случаев повышается (табл. 2.41 и 2.42).

Известно, что процесс ЭИЛ можно разделить на три этапа: 1 – пробой межэлектродного зазора и перенос части вещества электродов до их контакта; 2 – контакт электродов, 3 – их расхождение. Роль второго и третьего этапов в процессе формирования слоя существенно возрастает, когда в качестве электродов используются химически активные металлы, склонные к схватыванию. При этом наиболее эффективное контактирование электродов, приводящее к схватыванию, достигается при эродировании материала анода в паровой и жидкой фазах. В последнем случае имеет место смачивание материалом анода поверхности катода.

Таблица 2.40. Эрозия ($\gamma_s \cdot 10^{-4} \text{см}^3$) переходных металлов, железа ($I=110 \text{ Ф}$, $t=60 \text{с/см}^2$) и титана ($I=43 \text{ Ф}$, $t=60 \text{с/см}^2$)

Легирующий металл	Одноименные металлы		Fe		Ti	
	На воздухе	В аргоне	На воздухе	В аргоне	На воздухе	В аргоне
Ti	2,5	1,1	168,0	13,8	5,3	2,9
Zr	1,0	0,7	153,6	11,2	8,9	7,0
Hf	-	-	-	-	8,1	5,4
V	5,6	4,2	20,9	6,7	11,2	8,4
Nb	3,1	3,2	8,6	6,5	2,6	4,3
Ta	2,7	3,3	5,4	5,4	1,4	3,3
Cr	4,7	2,9	7,2	3,6	6,5	10,1
Mo	2,4	3,3	3,8	3,8	7,5	6,6
W	4,4	2,9	3,8	3,3	7,6	3,8

Таблица 2.41. Влияние давления (Па) воздуха на эрозию ($\gamma_s \cdot 10^{-3} \text{см}^3$) W и Zr при ЭИЛ одноименных металлов $I=6 \text{ А}$, $E=0,12 \text{ Дж}$

Время обработки $t, \text{с/см}^2$	W - W			Zr - Zr	
	$10,13 \cdot 10^4$	$13,33 \cdot 10^2$	13,33	$10,13 \cdot 10^4$	13,33
120	- 0,42	- 0,80	+ 0,10	- 0,61	- 2,76
240	- 0,52	- 1,30	+ 0,16	- 0,55	+ 0,05
360	- 0,80	- 0,90	+ 0,40	- 0,43	+ 0,09
480	- 0,42	- 0,80	+ 0,22	- 0,55	+ 0,00
600	- 0,30	+ 1,10	-	- 0,54	+ 0,29

Таблица 2.42. Влияние давления (Па) воздуха на эрозию ($\gamma_s \cdot 10^{-4} \text{см}^3$) металлов при ЭИЛ Ст 45 ($I=6 \text{ А}$, $E=0,12 \text{ Дж}$, $t=120 \text{ с/см}^2$)

Легирующий металл	$10,13 \cdot 10^4$	$13,33 \cdot 10^2$	13,33	6,65
Ti	- 1,1	- 4,4	-	$\pm 0,44$
V	- 4,1	- 3,3	- 1,1	$\pm 0,33$
Nb	- 2,7	-	- 3,5	- 4,30
Mo	- 3,3	-	- 2,0	-

Рассматривая по аналогии со смачиванием твердых тел жидкими эффект схватывания в процессе ЭИЛ как результат возникновения межатомного взаимодействия между контактирующими поверхностями при повышенных температурах [122], можно сопоставить склонность материалов к схватыванию с их электронной природой. Энергия такого взаимодействия, зависящая от типа химической связи, может быть достаточно велика, особенно в случае переходных металлов и композитов на их основе, широко применяющихся в практике ЭИЛ. В этой связи для обсуждения полученных результатов удобно воспользоваться представлениями конфигурационной локализации в твердом теле [19], которые корректны, когда межэлектронные взаимодействия (внутриатомные) нельзя считать малыми по сравнению с кинетической энергией (что имеет место, в частности для d- и f-переходных металлов и их соединений), и допускают сохранение в кристалле физического смысла атомных квантовых чисел.

Согласно [19] ковалентная связь, выражаемая через взаимодействие спиновонасыщенных подоболочек атомов, может быть охарактеризована в случае переходных металлов энергетической устойчивостью d-конфигураций, которая увеличивается в пределах группы с ростом главного квантового числа валентных электронов и в ряду d-элементов при переходе от металлов IV к металлам VI группы, причем полузаполненные конфигурации наиболее эффективны при образовании межатомной связи. Одновременно в этих же направлениях уменьшается доля нелокализованных валентных электронов, ответственных в целом за химическую активность металлов, в частном случае способствующих их схватыванию.

С этой точки зрения эрозия металла, коррелирующая с прочностью межатомной связи [123], должна уменьшаться в низ по группе и в ряду $Me^{IV} \rightarrow Me^{VI}$ (т.е. с ростом энергетической стабильности и спиновой насыщенности – подболочки в её хундовском состоянии), что подтверждается при легировании железа в аргоне и на воздухе (табл. 2.40), для которого схватывание мало из-за его относительной химической инертности. Однако в процессе ЭИЛ химически активных металлов IV группы эта закономерность не соблюдается, поскольку на критерий связывающий эрозию с физико-химической природой металла, налагается влияние контактирование электродов и межэлектродной среды.

Состав межэлектродной среды изменяет состояние рабочих поверхностей электродов в процессе ЭИЛ (табл. 2.40).

На рабочей поверхности анода после ЭИЛ на воздухе наряду с легирующим металлом присутствует железо (за счёт обратного переноса материала), а также окисные и нитридные фазы этих металлов, возникающие при их взаимодействии с элементами окружающей среды в процессе обработки. Причем нитридов образуется меньше, чем оксидов. Поэтому рентгенографически нитриды не всегда фиксируются, в частности в данном случае они отсутствуют на поверхности Zr, Tl, Cr- анодов. На поверхности же катода, который подвергается меньшим по сравнению с анодом тепловым и механическим нагрузкам от действия искрового разряда, нитридные фазы вообще отсутствуют и легированный слой состоит в основном из металлов, интерметаллидов и оксидов.

Окисленные и нитридные фазы, способствующие охрупчиванию поверхности электрода, при переходе от атмосферной к разреженной и аргонной межэлектродной среде практически исчезают. Это объясняет значительно более низкий уровень эрозии металлов при легировании на воздухе (табл. 2.42).

Как видно из табл. 2.40 наибольшее значение эрозии наблюдаются у титана при ЭИЛ на воздухе железа, что связано со значительном влиянии кислорода и железа на его охрупчивание. При использовании инертной межэлектродной среды значительно уменьшило взаимодействие его титана с кислородом и зон. В результате этого уменьшалась его хрупкое разрушение и эрозия уменьшалась более чем на порядок. Использование же в качестве катода титана (одноименных материалов уменьшило значения эрозии в аргоне порядка в два раза.

Следует отметить, что использования одноименных электродов из Nb и Ta обладающими низкими значение температурами в хрупкое состояние значение эрозия в аргоне в большинстве случаев даже выше, чем на воздухе (табл. 2.40)

При ЭИЛ в аргоне из-за влияния эффекта хрупкого разрушения при использовании титанового электрода значительно понижается коэффициент переноса.

Для тугоплавких соединений переходных металлов с неметаллами способность к ковалентному с чужеродными частицами определяется, по-видимому в основном атомами металла из-за большей протяженности их атомных орбиталей; в этих соединениях имеет место частичное объединение pd -орбиталей атомов металла за счёт связей с неметаллом, особенно в случае окисных и нитридных фаз с высокой долей ионной составляющей химической связи, в которых перенос заряда осуществляется за счет передачи неметаллу pd -металла. Такое уменьшение электронной заселённости d -орбиталей, ответственных за ковалентность связи, должно приводить к повышенной химической инертности соединения по сравнению с соответствующим металлом. Этот вывод находит экспериментальное подтверждение, в частности, по результатам изучения каталитической активности [124], закономерности смачивание жидкими металлами [125] и термоэмиссии в барийсодержащем потоке [126] тугоплавких карбидов, боридов, нитридов, силицидов, которые показали, что способность к ковалентному взаимодействию с партнером для фаз из тугоплавких соединений существенно ниже по сравнению с металлами. По этой причине образование на рабочих поверхностях металлических электродов окисных и нитридных фаз препятствует схватыванию электродов и, как следствие, увеличивает их эрозию в процессе ЭИЛ на воздухе по сравнению с таковой в аргоне (табл.). Видно также, что указанный эффект в наибольшей степени проявляется для металлов IV группы (Ti, Zr) и практически отсутствует в случае (Zr, Ti) Mo и W.

Из термодинамического условия схватывания за счет ликвидации двух свободных поверхностей с внутренней границей следует, что схватывание тем вероятнее, чем больше поверхностная энергия металла F . Известно, что в общем случае максимальной ретикулярной плотности грани отвечает максимальная F и наибольшая работа выхода электронов ϕ , т.е. в первом приближении $F \sim 1/\phi$. Распространяя этот вывод на поликристаллы, получим, что F должна увеличиваться от Me^{IV} к Me^{VI} , поскольку в том же направлении по мере ослабления электронной локализации на d -состояниях связи уменьшается ϕ [127]. С учетом этого вероятность схватывания должна увеличиваться при переходе от Me^{IV} к Me^{VI} , достигая наибольших значений для химически активных Ti , Zr и Hf , что подтверждается экспериментально в условиях ЭИЛ в аргоне. При ЭИЛ на воздухе химически активными металлами IV группы на рабочих поверхностях электродов образуются оксиды и нитриды, препятствующие схватыванию. По этой причине эрозия металлов IV группы при ЭИЛ на воздухе значительно больше, чем в аргоне. Обращает внимание повышенная эрозионная стойкость ниобия и тантала на воздухе (см. табл.), что может свидетельствовать о сравнительно низкой хрупкости фазовых составляющих, возникающих на рабочей поверхности таких металлов при ЭИЛ ими железа на воздухе, и их высокой прочности сцепления с материалом основы.

ЭИЛ металлами IV группы в аргоне и разреженной атмосфере способствует активному взаимодействию рабочих поверхностей электродов, что снижает эффективность процесса за счет уменьшения эрозии материала анода на порядок и более: при этом возможен даже обратный перенос (повышение массы анода), связанный, по-видимому, с электропереносом. При ЭИЛ металлами V и IV IV групп, в связи с их меньшей химической активностью схватывание не оказывает существенного влияния на эрозию; в этом случае эрозия на воздухе и в аргоне имеет близкие значения.

Отмеченные особенности эрозии поликристаллических анодов присущих также монокристаллами. Однако во всех случаях эрозия поликристаллов выше (а схватывание соответственно ниже) по сравнению с монокристаллами. Причиной этого могут быть свойственные зонам межкристаллитных сочленений искажения кристаллической решетки и обусловленная ими избыточная энергия, которые способствуют усилению доли ковалентной связи в этих зонах. Это обстоятельство в свою очередь благоприятствует хрупкому разрушению по зонам межкристаллических сочленений, во многих случаях даже в чистых поликристаллических металлах, и таким образом интенсифицирует их эрозию по сравнению с монокристаллами.

Таким образом, электронная природа эффекта схватывания обуславливает закономерное влияние его на эрозию переходных металлов при ЭИЛ. Переходные металлы IV группы (Ti , Zr), характеризующиеся большей долей делокализованных электронов, проявляют наибольшую склонность к схватыванию, уровень которого понижается при переходе к Me^{IV} по мере усиления локализации валентных электронов на d -конфигурациях связи. Для соединений переходных металлов с неметаллами вследствие перехода части валентных p и d -электронов металла на $2p$ -уровни металлоида способность к схватыванию снижается по сравнению с соответствующим металлам.

Предложить абсолютный ряд металлов по их эрозионной стойкости в процессе ЭИЛ не представляется возможным из-за влияния различных факторов на эрозию, в том числе схватывания электродов, которое особенно проявляется в случае химических активных металлических поверхностей (Ti , Zr) при электроискровой обработке в инертных средах.

Наибольший эффект схватывания наблюдается для Ti в инертной межэлектродной среде.

2.8.6. Принципы выбора и создания электродных материалов

На основании обобщения полученных данных и предложенной модели ЭИЛ сформулированы принципы создания и выбора материала легирующего материала.

Следует различать две группы электродных материалов: 1) на основе металла с добавками, вводимыми в качестве упрочняющей фазы; 2) – на основе тугоплавкого соединения с металлической добавкой, вводимой в качестве пластифицирующей связки. Для обоих главным условием эффективного формирования ЛС является образование неорганических твёрдых растворов или химических соединений с материалом катода легирующего металла (основной фазы) в первом случае и компонентов пластической связки – во втором.

На основе анализа взаимной растворимости металлов [35, 76] (рис. 2.39), принципов выбора компонентов антифрикционной и износостойкой составляющей композиционного материала [128, 129], а также данных до смачиваемости тугоплавких соединений и металлов [125, 130] были составлены предпочтительные варианты сочетаний элементов для электродных материалов (табл. 2.43)

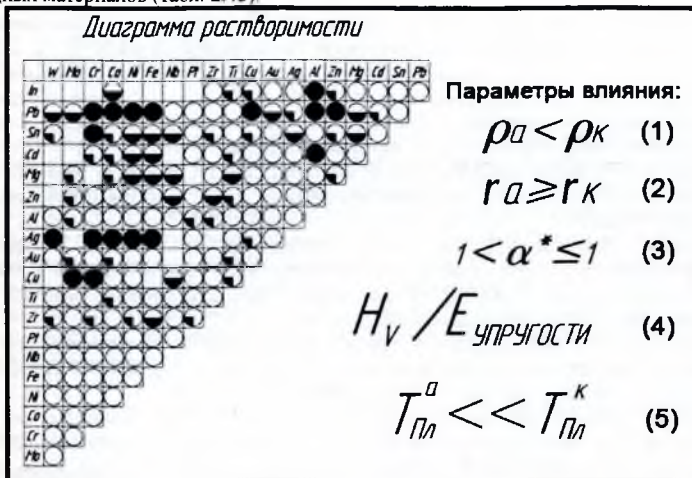


Рис. 2.39. Диаграмма, указывающая степень взаимной растворимости различных металлов (основанная на анализе диаграмм состояния двойных систем). Тёмные кружки – две фазы в жидком состоянии, растворимость в твёрдом состоянии менее 0,1 %. Наполовину зачёрнённые кружки – две фазы в жидком состоянии и растворимость в твёрдом состоянии более 0,1 % или одна жидкая фаза, но растворимость в твёрдом состоянии не менее 0,1%. На четверть зачёрнённые кружки – одна фаза в жидком состоянии и растворимость в твёрдом состоянии от 0,1 до 1%. Светлые кружки – одна фаза в жидком состоянии и растворимость в твёрдом состоянии свыше 0,1 %

Типичным примером 1-ой группы электродных материалов могут быть предложенные нами новые сплавы Cr-MgO, Cr-NbC, Cr-TaC, Cu-TiC, Cu-CaO; ко второй группе относятся все сплавы на основе тугоплавких соединений.

К другим требованиям, представляемым к материалу электрода для обеспечения эффективного процесса ЭИЛ, относятся следующие:

- 1 – соотношение температуры плавления и теплопроводности материалов анода и катода должно удовлетворять условиям (рис. 2.39);
- 2 – с целью повышения коэффициента переноса тугоплавких соединений, для которых $\alpha^* \gg 2$, необходимо введение в матрицу из твёрдой фазы пластической связки с образованием "кольцевой" структуры, в которой зерно дисперсной твёрдой фазы обволакивается материалом связки и переносится на поверхность катода в результате интеркристаллитного разрушения;

3 – легирующий металл или компоненты пластической связки сплава должны смачивать материал катода, имея близкий с ним КТР и образовывать твёрдые растворы и интерметаллиды с $T_x \leq 25^\circ\text{C}$;

4 – оптимальное содержание пластической связки тем выше, чем больше вклад гомеополлярной компоненты в межатомную связь, материал пластической связки должен смачивать тугоплавкую фазу компоненты и иметь близкий с ней КТР;

5 – повышение жаростойкости и износостойкости поверхности эффективнее при ЭИЛ непосредственно соответствующими соединениями или интерметаллидами. Для жаростойких покрытий оптимальной структуре отвечает сплошное покрытие, для износостойких – покрытие в виде регулярных шаровых сегментов с линейным размером, меньшим удвоенной критической длины покрытия для данного конструкционного материала, при которой трещины отсутствуют;

6 – при ЭИЛ в химически активных средах важно, чтобы легирующий металл или компоненты пластической связки не образовывали токонепроводящих фаз;

7 – для предотвращения схватывания электродов в процессе ЭИЛ металлами необходимо, чтобы фазообразование в ЛС сопровождалось уменьшением свободной поверхностной энергии, что может быть достигнуто использованием химически активных сред, легирование которых приводит к появлению оксидов, нитридов и карбидов в ЛС;

8 – материал легирующего электрода должен иметь $\sigma_{\text{м}} \geq [\sigma_{\text{м}}]$ и $\sigma_{\text{сж}} \geq [\sigma_{\text{сж}}]$, чтобы обеспечить восприятие механических нагрузок при закреплении его в электрододержателе и при контакте электродов;

9 – увеличение эрозии и коэффициента переноса твёрдых сплавов на основе WC достигается разупрочнением его межфазных границ за счет варьирования технологических параметров, а также усилением ковалентности связи по зонам межкуристаллических сечений за счёт введения неметаллов и металлоподобных соединений.

Использование этих принципов применительно к ЭИЛ разных конструкционных материалов, которые можно условно разделить на три группы – переходные металлы, стали, титановые и алюминиевые сплавы – имеет свои особенности [49].

Критерий выбора материала легирующего электрода D_m определён из условия преимущественного переноса материала анода на катод (2.3) дополненного учётом ковалентности межатомной связи материалов анода (α^*) и катода (α_k) и их взаимной растворимости:

$$D_m = \frac{C_A P_A \lambda_A (T_{\text{кат}}^a - T_{\text{ан}}^a)^2}{C_A P_A \lambda_A (T_{\text{кат}}^a - T_{\text{ан}}^a)^2} \cdot \frac{r_k}{|r_k - r_A|} \cdot \frac{1}{\alpha_A^* \alpha_k^*} \quad (2.107)$$

Чем больше величина D_m , тем больше количество перенесённого на катод материала анода в жидко-паровой фазе: влияние последней учитывается коэффициентом $1/\alpha_A^*$ и α_k^* . Для металлов этот коэффициент ≈ 1 и основную роль играет взаимная растворимость материалов электродов, оцениваемая соотношением атомных радиусов материала анода (r_A) и катода (r_k). При ЭИЛ одноименными металлами $r_k = r_A$ и $D_m \rightarrow \infty$, что отвечает максимальной эффективности процесса ЭИЛ.

Для тугоплавких соединений, характеризующихся низкой взаимной растворимостью с металлами, основную роль играет ковалентность межатомной связи (α^*), определяющая их преимущественную эрозию в твёрдой фазе. Поэтому для тугоплавких соединений выражение (2.107) имеет вид:

$$D_m = \frac{C_A P_A \lambda_A (T_{\text{кат}}^a - T_{\text{ан}}^a)^2}{C_A P_A \lambda_A (T_{\text{кат}}^a - T_{\text{ан}}^a)^2} \cdot \frac{1}{\alpha_A^* \alpha_k^*} \quad (2.108)$$

Оценочный расчёт параметра D_m по формулам (2.107) и (2.108) для случая ЭИЛ/Fe, наиболее широко применяемые в практике металлами и карбидами, представлен в табл. 2.42. В расчётах использованы справочные данные по теплофизическим свойствам материалов [131].

Из расчётных данных следует, что наибольшая величина параметра D_m отвечает хрому, образующему с железом неограниченные твёрдые растворы, наименьшая – карбиду титана, характеризующемуся максимальной ковалентностью межатомной связи. Этот результат

согласуется с высокой эффективностью процесса ЭИЛ железа и сталей хромом и с низкой – карбидом титана, Формула (2.107) может быть использована также для оценки параметра D_m , гетерофазных материалов типа тугоплавкое соединение – металл, однако, для этого необходимы сведения об их теплофизических свойствах и о коэффициентах α^* .

Таблица 2.43. Расчёт критерия выбора материала электрода D_m для ЭИЛ/Fe

Материал электрода	С кал/ (моль. °С)	ρ , г/см ³	λ , кал/ (см·с·°С)	$T_{пл}$, °К	T_x , °К	α^*	$\frac{1}{\alpha_a^* \cdot \alpha_b^*}$	D_m
α -Fe	6,01	7,87	0,356	1812	273	-1	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
Cr	5,57	7,19	0,737	2176	700	1,05	127	75,1
W	5,93	19,26	0,116	3650	900	-1	3,64	-9,1
Ti	5,98	4,5	0,209	1938	273	-1	7,1	-13,4
Ta	5,83	16,6	0,535	3270	83	1,06	6,7	4,4
TiC	8,04	4,92	0,016	3530	1100	8,4	-	1,26
WC	8,53	15,77	0,07	3058	-	5,49	-	2,49

Предложенная обобщенная модель процесса ЭИЛ отличается учётом поверхностных явлений на аноде и катоде, которые включают: разрушение электродов в жидкой фазе, паровой и твёрдой фазах; схватывание их в момент контакта; изменение свойств рабочих поверхностей за счёт переноса материала и импульсных нагрузок. А также наличие на катоде в зоне действия искры микрованны, обеспечивающей перекристаллизацию материалов и их физико-химическое взаимодействие; ограничение толщины слоя за счёт внутренних напряжений и термоусталости; дискретный характер формирования ЛС.

Главным достоинством модели является возможность управления эксплуатационными свойствами покрытия варьированием физико-химических и структурных характеристик электродных материалов.

Таблица 2.44. Предпочтительные варианты сочетаний материалов основы связки легирующего электрода

Материал катода	Материал анода	
	Основа	Связка
Железо и углеродистые стали	Cr, Mo, W, TiC, TiB ₂ , TiN, Mo ₂ C, WC, Mo ₂ B ₅ , W ₂ B ₅ , ZrN	V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, C, MgO
Быстрорежущие стали	TiC, TiB ₂ , TiN, ZrN, WC, W ₂ B ₅	V, Cr, Co, Ni, Mo, Nb
Титан и его сплавы	Cr, Mo, W, Ni, Al, TiC, TiB ₂ , TiN, ZrN, W ₂ B ₅ , ZrB ₂ , SiC	V, Cr, Zr, Fe, Co, Mo, Nb
Алюминиевые сплавы	Cu, Cr, Al, Fe	Fe, Cu, Si, Ti

На основании изложенного можно рекомендовать для ЭИЛ металлов, в том числе титана и его сплавов, ряд металлов и соединений, а также связки для создания композиционных материалов на основе предложенных соединений тугоплавких металлов (табл. 2.44).

2.8.7. ЭИЛ титана металлами V-VI групп и металлами группы железа

Как показано выше, а также в работе [132], научный и практический интерес представляет использование кинетики процесса ЭИЛ титана и его сплавов. Металлами группы (Fe, Co, Ni), а также переходными металлами IV – VI групп. В этом случае, в отличие от ЭИЛ железа и сталей, должно быть различные механизмы формирования легированного слоя. В соответствии с [19] при ЭИЛ титана при взаимодействии с другими металлами от должен стремиться к образованию устойчивой d^n – конфигурации, а при ЭИЛ железа он при

взаимодействии с другими металлами стремится к образованию менее устойчивой d^{10} – конфигурации. Это должно определить различный характер формирования легированного слоя при ЭИЛ титана и его сплавов металлами группы железа и переходными металлами IV – VI групп. При этом должно происходить активное взаимодействие между металлами этих групп.

В первых серьёзных работах по ЭИЛ титана и его сплавов с применением генераторов импульсов типа RC и вибрирующих электродов-инструментов был обнаружен эффект сильной эрозии титанового катода, особенно на начальном этапе проведения процесса [133]. Наиболее ярко этот эффект проявляется при легировании анодами из переходных металлов, и в первую очередь никелем (рис. 2.40). Из рисунка видно, что практически на протяжении 8 минут эрозия титанового катода преобладает над переносом материала анода и лишь после этого начинается наращивание слоя покрытия.

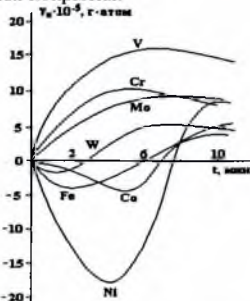


Рис. 2.40. Зависимость прироста титанового катода от времени ЭИЛ некоторыми переходными металлами IV, VI и VIII групп (4-й режим установки ЭФИ-10М, вибрирующий анод)

Такой характер процесса ЭИЛ титана никелем связан, возможно, с особенностью электронной структуры данной пары материалов. Известно [19], что никель, являясь типичным акцептором электронов, стремится к достройке до конфигурации с 10 электронами на d -уровне. С другой стороны, титан, являясь активным донором, стремится к отдаче двух электронов и образованию устойчивой конфигурации d_0 .

В результате направленного выброса материала анода на катод при искровом разряде происходит интенсивный электронный обмен между атомами материалов электродов, который сопровождается экзотермическими эффектами типа “вспышек” и продолжается до тех пор, пока поверхность катода ещё остается “свежей” (не полностью поражена электрическими разрядами). Этот период характеризуется наибольшей эрозией и предполагается, что весьма активное взаимодействие никеля с титаном в момент соприкосновения приводит к распылению катода. В дальнейшем, когда вся поверхность катода подвергается воздействию разрядов, интенсивность вспышек понижается, что, очевидно, объясняется уменьшением доли свободных, нелокализованных электронов.

Другими словами, происходит обмен электронами возбужденных атомов таким образом, что образуются более стабильные по сравнению с начальными электронные структуры в зоне обработки. На последующем этапе обработки отсмещается увеличение веса катода. Это означает, что перенос материала анода преобладает над эрозией катода. Подобное явление, но менее эффективное наблюдается при ЭИЛ титана железом и кобальтом, что связано с понижением акцепторной способности от кобальта к железу.

ЭИЛ металлами IV-VI групп характеризуется меньшей эрозией катода, что говорит об уменьшении их активности при взаимодействии с титаном. Ещё меньшей активностью при взаимодействии с титановым катодом обладают карбиды металлов IV-VI групп. При этом не наблюдается эрозии катода (рис. 2.41). Отметим, что такой характер формирования поверхностного слоя на титане при ЭИЛ указанными материалами остается неизменным на

всех режимах обработки с энергией разряда 0,1; 1,0 и 6,0 Дж, соответственно. Единственным отличием в этом случае является сокращение времени легирования.

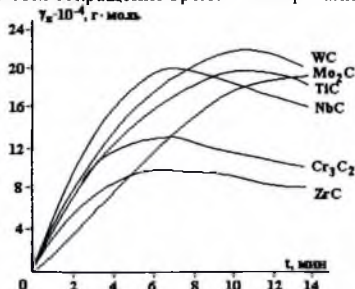


Рис. 2.41. Зависимость прироста титанового катода от времени электроискрового легирования некоторыми карбидами переходных металлов IV-VI групп (ЭФИ-10М, 4-й режим, вибрирующий анод)

Однако при использовании в качестве анодов ЭИЛ известных металлокерамических твёрдых сплавов типа ВК и ТК, изготовленных на основе карбидов вольфрама и титана, которые содержат в качестве связки кобальт, активность титанового катода вновь повышается именно за счёт взаимодействия с кобальтом. Это приводит к увеличению эрозии на начальном этапе электроискрового легирования, что необходимо учитывать при упрочнении деталей из титановых сплавов, поскольку в результате эрозии титановой подложки могут измениться (уменьшиться) её геометрические размеры.

ЭИЛ титана и его сплавов исследовалось не только по классической схеме легирования вибрирующими анодами, но и с применением вращающихся электродоинструментов с электрододержателями в виде диска с закреплёнными на нём проволочными электродами диаметром 1,5 мм из никеля, железа и, для сравнения, из алюминия на режимах с той же энергией электрических импульсов [133]. Обрабатываемые электроды вращались в плоскости, перпендикулярной поверхности титанового катода, со скоростью 800-1000 об/мин.

Однако, несмотря на то что в начале процесса ЭИЛ также наблюдалась бурная реакция взаимодействия материала анодов из никеля, железа и кобальта с титановой подложкой, на графике зависимости прироста катода от времени обработки этот момент не зафиксирован (рис. 2.42).

Можно предположить, что подобная картина формирования слоя покрытия на титане связана с видом движения анодов (обрабатываемых электродов). Проволочный электрод, вращаясь в плоскости, перпендикулярной поверхности катода, приближается к нему по касательной. По достижении пробивного расстояния происходит разряд и выброс на катод эродированного материала анода. Далее конец анода соприкасается с поверхностью катода и какое-то время скользит по ней, "размазывая" жидкую фазу, образовавшуюся в результате разряда и дополнительной порции жидкого металла, которая образуется за счёт "джоулева" тепла, выделившегося в зоне контакта анода с катодом. Длительность контакта анода с катодом в несколько раз больше, чем в случае вибрирующего анода. Возможно, этот фактор оказывает влияние на "подавление" эффекта сильной эрозии титанового катода при ЭИЛ металлами группы железа, вследствие чего формирование слоя покрытия происходит в более благоприятных условиях.

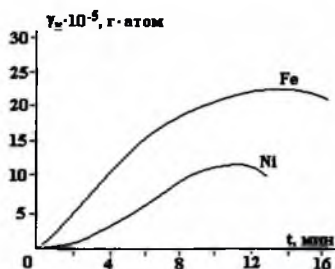


Рис. 2.42. Зависимость прироста титанового катода от времени ЭИЛ железом и никелем (ЭФИ-10М, 4-й режим, вращающийся анод в плоскости, \perp перпендикулярной поверхности катода)

Для проверки предположения Михайловым В.В., Бачу К.А. и другими был проведен эксперимент с соблюдением всех прочих условий, при взвешивании катода на аналитических весах через каждые 15 с. При этом установлено, что при ЭИЛ вращающимися анодами имеет место бурная реакция взаимодействия анода с катодом, но в силу высказанных выше предположений этот промежуток времени составляет чуть больше минуты (рис. 2.43), после которого начинается наращивание слоя покрытия, продолжающееся с большей скоростью, чем при применении вибрирующего анода.

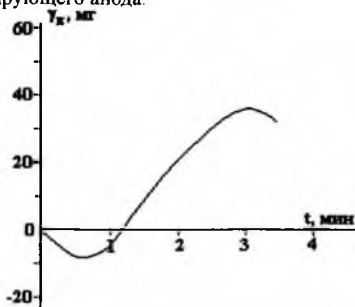


Рис. 2.43. Зависимость прироста массы титанового катода от времени ЭИЛ вращающимися проволочными электродами из никеля (ЭФИ-10М, 4-й режим)

Тщательный анализ результатов экспериментов с вибрирующими и вращающимися в плоскости, перпендикулярной поверхности катода, обрабатываемыми электродами позволил установить, что при ЭИЛ вращающимися электродами невозможно четко локализовать зону обработки. В процессе работы проволочные электроды зачастую при ударе о поверхность катода или при перегреве деформируются и при частых изгибах ломаются.

Поэтому при разработке технологии упрочнения ответственных деталей из титановых сплавов необходим комплексный подход. С одной стороны, нужно учитывать физико-химическую природу материалов при выборе обрабатывающих электродов с тем, чтобы свести к минимуму эффект сильной эрозии титановой подложки. С другой – снизить его за счёт технологических приёмов (вида и скорости движения обрабатывающих электродов, частоты следования электрических импульсов, энергии разряда, последовательности обработки различными электродами с разной химической активностью и т.д.).

Выводы

На основании изложенного материала в главе II можно сделать вывод, что метод ЭИЛ является перспективным для повышения некоторых физико-химических и эксплуатационных

свойств титана и его сплавов. Это касается устранения некоторых "слабых мест" титана и, прежде всего, повышения твердости его поверхностных слоёв, повышения износостойкости, жаростойкости, а в ряде случаев и коррозионной стойкости.

Однако метод ЭИЛ имеет специфические особенности, которые, как показано выше, связаны с неаддитивностью процесса формирования ЛС. Это требует тщательного выбора оптимальных режимов обработки и времени ЭИЛ.

При ЭИЛ титана и его сплавов, в сравнении с упрочнением других металлов, появляется необходимость дополнительного учёта их особенностей. Это связано с высокой активностью титана и возможности схватывания электродов, а, следовательно, снижением эффективности процесса ЭИЛ, что требует особого подхода к выбору легирующего электрода и режимов обработки.

С другой стороны, высокая химическая активность титана и его сплавов позволяет формировать поверхностные слои за счёт преимущественно химического взаимодействия с материалом анода с образованием износостойких и жаростойких соединений.

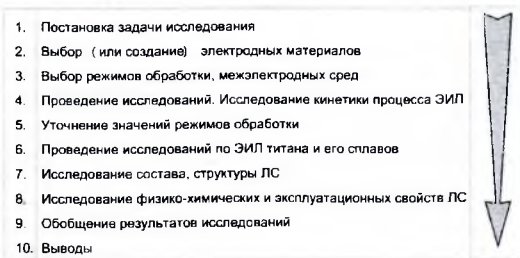
Можно согласиться с мнением д.т.н. Б. Ляшенко, что метод ЭИЛ является одним из наукоёмких методов поверхностного упрочнения и легирования. Это предполагает проведение комплекса исследований по установлению взаимосвязей "состав → технология → структура → свойства". Ниже приведены некоторые исследования ЭИЛ титана и его сплавов в этом направлении. При этом использовались преимущественно установки для ЭИЛ, разработанные и изготовленные в Институте прикладной физики АН Молдовы.

В качестве электродных (легирующих) материалов использовались металлы IV-VI групп, а также группы железа (Fe, Co, Ni); Ag, Pt, Pd; карбиды, бориды металлов IV-VI групп, полученные в институте проблем материаловедения НАН Украины; твёрдые сплавы групп ТК и ВК; сплавы с использованием минерального сырья, полученные в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН.

В работе приведены данные по использованию специально изготовленных для ЭИЛ композиционных материалов на основе ZrB_2 , $ZrSi_2$, AlN, полученные в ИПМ НАН Украины.

В качестве материала катода (подложки) использовался чистый титан и наиболее употребляемые в авиационной титановые сплавы (BT9, BT18, BT20, BT3-1).

Общая методологическая схема экспериментальных работ состояла из отдельных последовательных этапов (рис.2.44).



Литература к главе 2

1. Ставицкая Н.Б., Ставицкий Б.И. Основные особенности электроискровой прецизионной обработки материалов // *Электронная обработка материалов*. 1979. №4. - С. 5-9.
2. Ставицкая Н.Б., Ставицкий Б.И. Исследование форм и размеров эрозийных лунок, образованных на различных материалах искровыми разрядами // *Электронная обработка материалов*. 1980. № 1. С. 9-13.
3. Май Л.В., Мещеряков Г.Н. Влияние поверхностно активных межэлектродных сред на эффективность электроэрозионного разрушения при единичных разрядах // *Электронная обработка материалов*. 1979. № 1. С. 11-16.
4. Печуро Н.С., Меркурьев А.Н., Крюкова Л.М. Влияние состава межэлектродной среды на эрозию электродов при воздействии единичных разрядов // *Электронная обработка материалов*. 1969. № 6. С. 33-49.
5. Золотых Б.Н. Связь чистоты поверхности после электроэрозионной обработки с параметрами единичных лунок // *Вестн. машиностроения*. 1969. № 10. С. 18-22.
6. Фотеев Н.К. Особенности поверхностей, обработанных электроэрозионным способом // *Электронная обработка материалов*. 1979. № 6. С. 5-8.
7. Яшин И.О., Смоленцев В.П. Исследование механизма эрозионной обработки // *Электронная обработка материалов*. 1974. № 3. С. 15-17.
8. Носков Д.А., Панковец Н.Г. Об инерционности процессов эрозии твёрдых материалов при импульсной электронной бомбардировке // *Электронная обработка материалов*. 1974. № 1. С. 5-6.
9. Лазаренко Б.Р., Лазаренко И.И. Механизм прохождения электрического тока через электролит А. Поведение электроносителей // *Электронная обработка материалов*. 1979. № 1, С. 5-11.
10. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Л.И. Электродинамическая теория искровой электрической эрозии металлов // *Проблемы электрической обработки материалов*, М., 1962. С. 44-51.
11. Золотых Б.Н. О физической природе электроискровой обработки металлов // *Электроискровая обработка металлов*. М.: Изд-во АН СССР. 1957. Вып. 1. С. 38-69.
12. Могилевский И.З., Линецкий Я.Л. Исследование физико-химических изменений в поверхностных слоях сталей и сплавов после электроискровой обработки в керосине // *Проблемы электрической обработки материалов*. М.: Изд-во АН СССР. 1960. С. 38-114.
13. Фотеев И.К., Капырин А.А. Перенос материала электрода-инструмента на поверхность детали в процессе размерной электроэрозионной обработки // *Электронная обработка материалов*. 1986. № 2. С. 23-25.
14. Фотеев Н.К. Повышение стойкости формообразующей оснастки, обработанной электроэрозионным способом // *Электронная обработка материалов*. 1986. № 3. С. 8-11.
15. Проблемы электрической обработки материалов // ред. Б.Р. Лазаренко. - М.: Изд-во АН СССР - 1962.
16. Палатник Л.С., Левченко А.А. О характере электрической эрозии на монокристаллах // *Кристаллография*. 1958. Т. 3, № 5. С. 612-616.
17. Верхотуров А.Д., Ковальченко М.С., Лемешко А.М. Действие высококонцентрированных потоков энергии на тугоплавкие металлы и соединения // *Известия АН СССР Неорганические материалы*. 1979. № 4. С. 574-578.
18. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д. Закономерности эрозии катода и анода при электроискровом упрочнении // *Электронная обработка материалов*. 1968. № 1. С. 25-29.
19. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. *Электронная локализация в твёрдом теле*. М.: Наука. 1976. 339 с.
20. Грикит И.А., Герашенко В.П. Электрическая эрозия переходных металлов в спектральных источниках света // *Электронная обработка материалов*. 1973, № 5. С. 14-18.
21. Лазаренко Н.И., Лазаренко Б.Р. Электроискровое легирование металлических поверхностей // *Электронная обработка материалов*. 1977. № 3. С. 12-16.
22. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Современный уровень развития электроискровой обработки металлов // *Электроискровая обработка металлов*, М.: Изд-во АН СССР. 1957. Вып. 1. С. 37-49.
23. Золотых Б.Н. Основные вопросы теории электроискровой эрозии в импульсном разряде в жидкой диэлектрической среде: Автореф. дисс. д.ф.-м.н. Новосибирск: МИЭМ. 1968. 62 с.
24. Лазаренко Б.Р. Физические основы электроискровой обработки материалов // *Вест. АН СССР*. 1959, № 6. С. 49-51.
25. Лазаренко Н.И. Изменение исходных свойств поверхности катода под действием искровых электрических импульсов, протекающих в газовой среде // *Электронная обработка материалов*. 1957. Вып. 1. С. 70-94.

26. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Физика искрового способа обработки металлов. - М.: РИОЦБТИ, - 1946. - 76 с.
27. Сычев В.С., Верхотуров А.Д. Особенности эрозии и переноса материалов катода на анод при электроискровом легировании // Электронная обработка материалов. 1974. № 4. С. 39-41.
28. Волченкова Р.А. Об эрозионном ряде элементов // Электронная обработка материалов. 1976. № 2. С.45-48.
29. Волченкова Р.А. Связь между теплосодержанием и физико-механическими и эрозионными характеристиками металлов // Электронная обработка материалов. 1973. № 4. С. 58-62.
30. Золотых Б.Н., Круглов А.И. Тепловые процессы на поверхности электродов при электроискровой обработке металлов // Проблемы электрической обработки материалов. М.: Изд-во АН СССР 1960. С. 65-85.
31. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Электроискровой способ изменения исходных свойств металлических поверхностей. М. Изд-во АН СССР, 1958. 117 с.
32. Лазаренко Н.И. О механизме образования покрытий при электроискровом легировании металлических поверхностей // Электронная обработка материалов. 1965, № 1. С. 49-53.
33. Мицкевич М.К., Бушик А.И., Бакуто И.А., Шилов В.А. Изучение динамики процесса перекоса материалов электродов в сильноточном импульсном разряде // Электронная обработка материалов. 1977. № 4. С. 18-19.
34. Мицкевич М.К., Гитлевич А.Е., Бакуто И.А. и др. Динамика импульсного разряда в условиях использования его для электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. 1956, № 3. С. 22-25.
35. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычев В.С. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Киев: наук. думка 1976. 220 с.
36. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А. Самсонов Г.В., Фоменко В.С. Зависимость эрозии анода от состояния упрочняемой поверхности при электроискровом легировании // Электронная обработка материалов. 1970. № 6. С. 29-31.
37. Миг Дж., Крэг Дж. Электрический пробой газов. М.: Наука. 1960. 605 с.
38. Намитоков К.К. Электроэрозионные явления. М.: Энергия. 1978. 456 с.
39. Золотых Б.Н. О природе передачи энергии электродам в импульсном разряде при малых промежутках // Электрические контакты. М.: Энергия, 1964. С. 5-20.
40. Золотых Б.Н., Гусев К.Х., Тарасов Е.А. О механизме электрической эрозии металлов в жидкой диэлектрической среде // Проблемы электрической обработки материалов. М.: Изд-во АН СССР 1960. С. 58-64.
41. Эрозия. Пер. с англ. / ред. К. Прис. М.: Мир. 1982. 464 с.
42. Буравлёв Ю.М., Рудневский Н.К., Грикит И.А. Спектральный анализ металлов и сплавов. Киев: Техника, 1976. 190 с.
43. Аскинази Б.М. Упрочнение и восстановление деталей электрохимической обработкой. М.: Машиностроение. 1968. - 207 с.
44. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Электрическая эрозия металлов. Вып. 2. - М.: Госэнергоиздат. - 1946 - 32 с.
45. Каляцкий И.И., Курец В.И., Таракановский Э.Н. О соотношении тепловых потоков, поступающих на поверхность электродов при пробое твердых тел импульсными разрядами // Электронная обработка материалов. 1976. № 4. С. 45-48.
46. Авсеевич О.М. О закономерностях эрозии при импульсных разрядах // Физические основы электроискровой обработки материалов. М.: Изд-во АН СССР 1966. С. 32-41.
47. Золотых Б.Н., Марчук А.И., Никифоров С.В., др. Кинетическая устойчивость термодинамически нестабильных атомных смесей, полученных в искровом импульсном разряде // Электронная обработка материалов. 1977, № 3. С. 24-27.
48. Верхотуров А.Д., Муха И.М. Технология электроискрового легирования металлических поверхностей. Киев: Техника, 1988. 181 с.
49. Верхотуров А.Д. Исследование электродных материалов для электроискрового легирования и принципы их создания. Препр., Киев: ИПМ АН УССР 1980. 64 с.
50. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука. 1966. - 13 с.
51. Тонконогов М.П., Гриншпун З.С., Ильющенков Ю.Д. К теории ударных волн, возникающих в твердых телах при импульсных искровых разрядах // Электронная обработка материалов. 1972, № 6. С. 37-43.

52. Намитоков К.К. Об агрегатном состоянии, составе и строении продуктов электрической эрозии металлов // Физические основы электроискровой обработки металлов. М.: Изд-во АН СССР. 1966 С.86-107.
53. Золотых Б.Н., Коробова И.П., Стригин Э.М. О роли механических факторов в процессе эрозии в импульсном разряде // Физические основы электроискровой обработки материалов. М.: Наука, 1966 С. 63-73.
54. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наук. думка. 1975. 316 с.
55. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Куриленко Л.Н. Формирование вторичной среды на аноде в процессе электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. 1987. № 1. С. 26-32.
56. Лазаренко Н.И. Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверхностей электрическими импульсами // Электроискровая обработка металлов. М.: Изд-во АН СССР. 1960. Вып. 2. С. 36-66.
57. Коваленко В.С., Верхотуров А.Д., Головкин Л.Ф., Подчерняева И.А. Лазерное и электроэрозионное упрочнение материалов. М.: Наука. 1986. 273 с.
58. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования. М.: Наука. 1988. 224 с.
59. Золотых Б.Н. Электроискровой контактный способ упрочнения металлических поверхностей. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1951. - 55 с.
60. Палатник Л. С. Рентгенографические исследования превращений в поверхностном слое металлов, подвергшихся действию электрических разрядов // Известия АН СССР. Сер. физ. 1951, Т. 15, № 1. С. 121-125.
61. Палатник Л.С. Превращения в поверхностном слое металла под действием электрических разрядов // Известия АН СССР. Сер. физ. 1951, Т. 15, № 1. С. 14.
62. Могилевский И.З., Чаповая С.А. Металлографическое исследование поверхностного слоя стали после электроискровой обработки. Электроискровая обработка металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. Вып. 1. С. 95-116.
63. Могилевский И.З. Структурные изменения в железе и стали после электроискровой обработки их графитом. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 86-97.
64. Иванов Г.П. Технология электроискрового упрочнения инструментов и деталей машин. М.: Машгиз, 1961. - 303 с.
65. Goldshmidt M.J. The constitution of spark treated metals // Iron and stell. "α". 1959. P. 469-471.
66. Barash M.M., Kahlok C.S. Experiments with elektrik spark tonghening // "Internat. I Mack. Fool Design and Res". 1964. V.4. N 7. P. 1-8.
67. Электрическая эрозия сильноточных контактов и электродов / Буткевич Г.В., Белкин Г.С., Ведешко Н.А., Жаворонков М.А. М.: Энергия. 1978. 256 с.
68. Мицкевич М.К., Бакуто И.А. Электроискровой способ нанесения локальных, толстослойных покрытий // Электронная обработка материалов. 1977, № 14. С. 28-31.
69. Артамонов А.Я., Бовкун Г.А., Козаченко М.В., др. Электроискровое легирование стали тугоплавкими соединениями // Порошковая металлургия, 1968, № 7. С. 88-90.
70. Бакуто И.А., Мицкевич М.К. О факторах, влияющих на образование покрытий при электроискровом способе обработки // Электронная обработка материалов. 1977. № 3. С. 17-19.
71. Петров Ю.Н., Сафронов И.И., Келоглу Ю.П. Структурные изменения металла после электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. 1965. № 2. С. 29-34.
72. Петров Ю.П., Дехтярь Л.И., Сафронов И.И. Влияние технологических режимов механизированного легирования на качество получаемой поверхности // Электронная обработка материалов. № 3. С. 45-19.
73. Лазаренко Н.И. Современный уровень и перспективы развития электроискрового способа обработки металлических поверхностей // Электронная обработка материалов. 1967. № 5. С. 46-58.
74. Тимошенко Б.И., Ермоленко Д.З., Песоцкий В.И., др. Исследование напряженного состояния упрочнённого слоя деталей после электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. 1976. № 4. С. 18-20.
75. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А. Эрозия тугоплавких материалов при воздействии концентрированных потоков энергии. Препринт, Владивосток: Изд-во ДВО РАН. - 1987. -66 с.
76. Верхотуров А.Д. Научные основы формирования легированного слоя и создание электродных материалов при электроискровом легировании / дисс. д.т.н. Киев: ИМП НАНУ. 1984. -532 с.
77. Семёнов А.П. Схватывание металлов. М.: Машгиз. 1958. 115 с.

78. Семёнов А.П. Трение и адгезионное взаимодействие тугоплавких материалов при высоких температурах. М.: Наука, 1972. 202 с.
79. Айнбиндер С.Б. Холодная сварка металлов. Рига: Изд-во АН Латв. ССР, 1957. 150 с.
80. Алов А.А. Основы теории процессов сварки и катки. М.: Машиностроение, 1964. 300 с.
81. Лашко И.Ф., Лашко-Авакян С.В. Металловедение сварки. М.: Машгиз, 1954. 345 с.
82. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка в вакууме. М.: Машиностроение, 1968. 200 с.
83. Астров Е.И. Плакированные многослойные металлы. М.: Металлургия, 1965. 176 с.
84. Рыкалин Н.Н., Шоршоров Н.Х., Красулин Ю.Д. // Неорганические материалы. 1965. № 1. С. 29-36.
85. Хабибулина Н.В., Плешкова Е.П. Электроискровое легирование медицинских инструментов // Электронная обработка материалов. 1977. № 3. С. 37-38.
86. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Репкин Ю.Д. Закономерности формирования упроченного слоя в процессе электроискрового легирования // Физика и химия обработки материалов. 1972. № 2. С. 110-114.
87. Самсонов Г.В., Пилянкевич А.Н., Верхотуров А.Д., Репкин Ю.Д. Исследование структуры и некоторых свойств упрочнённых слоёв при электроискровом легировании // Электронная обработка материалов. 1973. № 4. С. 21-31.
88. Алексанян В.Д., Бобров Ю.Д., Верхотуров А.Д., др. Исследование температуры и состава плазмы при электроискровом легировании спектральным методом // Электрофизические и электрохимические методы обработки. М.: 1982. № 1. С. 9-10.
89. Верхотуров А.Д., Физико-химические основы процесса электроискрового легирования металлических поверхностей. – Владивосток: Дальнаука, 1992. 180 с.
90. Ладыженская О.А., Солонников В.А., Урольцева Н.Н. Линейные и квазилинейные уравнения параболического типа. М.: Наука, 1967. 736 с.
91. Фридман А. Уравнения с частными производными параболического типа. М.: Мир, 1968. 427 с.
92. Усов С.В., Дроздов Ю.Н., Белобрагин Ю.А., др. Комбинированные процессы электроэрозионного упрочнения для повышения ограниченной долговечности деталей машин // Вестн. машиностроения. 1986. № 7. С. 59-62.
93. Бернштейн М.Л., Рахштадт А.П. Металловедение и термическая обработка стали. М.: Металлургия, 1983. Т.2. С. 55-59.
94. Уманский Я.С., Ляшенко Б.А. Условия адгезионной и когезионной равнопрочности жаростойких покрытий / Космические колебания на Украине. Киев: Наук. думка, 1975. Вып. 6. С. 58-64.
95. Ляшенко Б.А. О критериях адгезионно-когезионной равнопрочности и термостойкости защитных покрытий // Проблемы прочности. 1980, № 5. С. 114-117.
96. Дубовицкая Н.В., Захаров С.Н., Лариков Л.Н. Эволюция дислокационной структуры монокристаллов молибдена, обусловленная единичным электрическим разрядом // Физика и химия обработки материалов. 1980, № 3. С. 128-133.
97. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Изыскание новых применений электричества. Электронная обработка материалов. – 1977, №5. – С. 5-19.
98. Лосев А.Ф., Тах-Годи А.А. Платон. Аристотель. – М.: Мол. гвардия, -1993. – 383 с.
99. Бельский Б.А. И повторить себя в учениках. - Кишинёв: Изд-во «ШТИНЦА». - 1988. – 256 с.
100. Верхотуров А.Д. Некоторые вопросы теории и практики метода электроискрового легирования металлических поверхностей // Физика и химия обработки материалов. – 1993, № 3. – с. 60-68.
101. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Электрическая эрозия металлов. Вып. 1. – М.: Госэнергоиздат, - 1944. – 60 с.
102. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Неиспользованные возможности электрической энергии // Проблемы электрической обработки материалов. -М.: Изд-во АН СССР. -1960. -С. 5-13.
103. Золотых Б.Н. Физические основы электроискровой обработки металлов. М.: ГИТТЛ, 1953. 108 с.
104. Электроэрозионная и электрохимическая обработка. Часть 1 / Под ред. Лившица А.Л. Роша А. М.: НИИМаш. -1980. -224 с.
105. Ставидкий Б.И. Современный уровень и перспективы развития электроискровой прецизионной обработки материалов // Электронная обработка материалов – 1967, №5 – С. 20-35
106. Фотеев Н.К. Физико-химические основы процессов электроэрозионной обработки рабочих поверхностей технологической оснастки // Электронная обработка материалов. -1980. №5. –С. 9-17.
107. Жура В.И., Юженко В.В., Назарев В.С. и др. Некоторые особенности механизма электрической эрозии металлов при единичных разрядах в воздушной среде // Электронная обработка материалов. -1977, № 2. -С. 18-20.

108. Игнатенко Э.П., Верхотуров А.Д., Маркман М.З. Формирование поверхностного слоя при электронском легировании легкоплавкими металлами // Электронная обработка материалов. -1979, №3. -С. 26-29.

109. Верхотуров А.Л., Бакал С.З. Влияние низкого давления воздушной межэлектродной среды на формирование упрочнённого слоя при электронском легировании // Электронная обработка материалов. -1980, № 3. -С. 34-36.

110. Лазаренко Б.Р. Электрический способ обработки металлов, сплавов и других токопроводящих материалов // Электронная обработка материалов. - 1967, №5. - С. 3-19.

111. Верхотуров А.Д., Исаева Л.Л., Тимофеева И.И., Цыбань В.А. Возможности поверхностной карбидизации тугоплавких металлов при электронском легировании // Порошковая металлургия. -1981, -№ 6. -С. 42-47.

112. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Ближайшие перспективы электрической обработки материалов // Электронная обработка материалов. -1975, № 1. -С. 5—9.

113. Варенко Е.С. "Вторичное" тепло и причины нарушения адгезивности съёмки металла при электрохимическом абразивном шлифовании // Электронная обработка материалов. -1987, № 1. -С. 39-42.

114. Ставицкий Б.И. К вопросам об электрической эрозии токопроводящих материалов при искровых разрядах малой энергии и длительности // Электронная обработка материалов. -1969, № 2. -С. 11-14.

115. Hanke E., Standzeiter hohung durch Hartung mittels elektrischer Entladung // Fertigungstechnik, № 2, 8, 1958, p. 53-59.

116. O'Neill. Surface hardening of metals by Spak dishoge // Nature, 181, 1958. p. 1421-1432.

117. Антонов Б. Металлизация и электрические методы за обработки и восстановления на машинолите детали. София, Техника, 1960. 304с.

118. Золотых Б.Н. Об открытии и развитии электроэрозионной обработки материалов. К 60-летию открытия способа // Электронная обработка материалов. - 2003, №3 - С. 4-8.

119. Верхотуров А.Д. Влияние схватывания электродов на эрозию анода в процессе электронского легирования // ЭОМ. 1984, № 6. С. 22-26.

120. Верхотуров А.Д., Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Коневцов Л.А., Панин Е.С. Высокоэнергетическое воздействие на вольфрамсодержащие материалы и металлы. Владивосток: Изд-во ДФУ, 2012. 472 с.

121. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И., Бакал С.З., Мاستика Г.Л. Об электронском легировании металлических поверхностей в вакууме // ЭОМ. 1973, № 6. С.34-36.

122. Каракозов Э.С. Соединение металлов в твёрдой фазе. М.: Металлургия, 1976. 264 с.

123. Верхотуров А.Д. Особенности эрозии переходных металлов при ЭИЛ // Электронная обработка материалов. - 1981. - №6. -С. 18-21.

124. Харламов А.И., Алёшин В.Г. Поверхностное состояние соединений d-металлов с азотом, бором и кремнием // Неорганическое материаловедение. 1980. Е. 16, № 3. С. 445-449.

125. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Козина Г.К., др. Физико-химические основы межфазного взаимодействия в системе "металлоподобное тугоплавкое соединение – жидкий металл" / Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1977. С. 99-107.

126. Симан Н.И., Подчерняева И.Ф., Смолин М.Д., др. Эмиссионно-адсорбционные свойства тугоплавких силицидных и боридных фаз в потоке продуктов испарения пропитанного алюминатного катода // Электронная техника. Сер. 6: Материалы. 1979. Вып. 6. С. 36-41.

127. Добрецов Л.Н., Гомаюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.

128. Рабинович Е. Трение и износ самосмазывающихся неметаллических материалов // Проблемы трения и смазки. 1975, № 2. С. 81-85.

129. Заболотный Л.В. Создание композиционных антифрикционных материалов с макронеоднородной структурой. Автореф. дисс. докт. техн. наук. Киев: ИГиМ АН УССР. 1981. 38 с.

130. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Козина Г.К. Смачивание тугоплавких карбидов жидкими металлами // Порошковая металлургия. 1968, № 11. С. 42-46.

131. Самсонов Г.В., Виницкий Н.М. Справочник. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. 557 с.

132. В.В. Михайлов, К.А. Бачу, Е.А. Пасинковский, П.В. Перетяку. К вопросу электронского легирования титана и его сплавов // ЭОМ. 2006, №3, с. 106-111.

133. Михайлов В.В. Исследование особенностей электронского легирования титана и его сплавов // Автореф. дис. канд. техн. наук. – Киев. Институт проблем материаловедения. - 1976. - 19с.

134. В.В. Михайлов. Исследование особенностей электроискрового легирования титана и его сплавов. Автореф. Дис. канд. техн. наук, ИМП АН УССР, Киев, 1977, 22 с.

ГЛАВА 3. ЭИЛ титана и его сплавов металлами, интерметаллидами, графитом

3.1. ЭИЛ титана алюминием

3.1.1. ЭИЛ сплава ВТ9 алюминием

Научный и практический интерес представляет исследование кинетики процесса ЭИЛ титана и его сплавов металлами группы железа (Fe, Co, Ni), а также переходными металлами IV-VI групп. В этом случае, в отличие от ЭИЛ железа и сталей, должны быть различные механизмы формирования ЛС. В соответствии с [1] при ЭИЛ титана при взаимодействии с другими металлами, он должен стремиться к образованию устойчивой d^2 -конфигурации, а при ЭИЛ железа он при взаимодействии с другими металлами стремится к образованию менее устойчивой d^{10} -конфигурации. Это и должно определить различный характер формирования ЛС при ЭИЛ титана и его сплавов металлами группы железа и переходными металлами IV-V групп.

Проведённое нами исследование [2] основных закономерностей формирования упрочнённого слоя титанового сплава ВТ-9 и его физико-механических характеристик при ЭИЛ алюминием показало, что использование его в качестве анода для получения жаростойких поверхностей является перспективным, т.к. он образует с титаном ряд жаростойких интерметаллидов. ЭИЛ осуществлялось на установках для "чистового" легирования – ЭФИ-46А, ЭФИ-54 и "грубого" легирования – ЭФИ-25М.

Вне зависимости от применяемых установок, режимов обработки наблюдается в общем случае повышение значений эрозии материала при увеличении времени обработки. Изменение же веса катода имеет более сложный характер. Формирование упрочнённого слоя при ЭИЛ Al/Ti при различных режимах и длительности процесса характеризуется различными зависимостями: а) с повышением времени обработки наблюдается вначале уменьшение веса катода, а затем его повышение; б) начиная с определённого момента при повышении длительности ЭИЛ и повышении веса катода, его вес начинает уменьшаться; в) с повышением времени обработки вес катода непрерывно повышается; г) увеличение времени обработки приводит к непрерывному уменьшению веса анода.

В работе [3] нами показано, что различный характер формирования упрочнённого слоя на установках для "чистового" и "грубого" легирования связан с различным влиянием режимов обработки на процесс легирования. При упрочнении на установке ЭФИ-25М ("грубом" легировании), т.е. при использовании небольших значений энергии в импульсе и больших токов короткого замыкания, происходит перенос вещества с анода на катод преимущественно в жидкой фазе. Использование небольших энергий в импульсе также способствует лучшим условиям формирования упрочнённого слоя в связи со значительно меньшими напряжениями в поверхностных слоях электродов. При упрочнении на установках "чистового" легирования с высокими значениями энергии в импульсе (на III-VI режимах $E = 0,28-6,0$ Дж) в поверхностных слоях электродов возникают сравнительно высокие значения напряжений I рода, что приводит в определённых условиях к разрушению упрочнённого слоя.

Металлографический анализ упрочнённого слоя также показал, что при ЭИЛ с высокими значениями энергии в импульсе (на установке, "чистового" легирования) условия формирования слоя хуже – наблюдается большое число трещин, сколов. Кроме того, как видно из табл.3.1, толщина слоя при упрочнении на установках для "чистового" легирования меньше, чем при легировании на установках "грубого" легирования. Большая толщина ЛС наблюдается при использовании установки "чистового" легирования (ЭФИ-54) с вращающимся электродом за счёт контактного переноса материала анода на катод в процессе обработки.

С целью детального изучения механизма формирования приповерхностных слоев титанового сплава ВТ-9 после электроннолучевого легирования были проведены исследования фазового состава поверхностных легированных слоев сплава ВТ-9 после ЭИ, алюминием (на установках ЭФИ-46А, ЭФИ-25М, ЭФИ-54). Такой выбор установок позволял проследить формирование ЛС в широком диапазоне электрических режимов: $J_{к,} = 2,6-125А$, $U_{кх} = 15-193 В$, $E=0,03-6 Дж$.

Таблица 3.1. Толщина слоя и микротвёрдость ЛС при ЭИЛ А1/ВТ9 (микротвёрдость основы 500-650 кг/мм²)

Толщина слоя, его твёрдость	Установка ЭФИ-46 № режима обработки					ЭФИ-54, вращается катод
	2	3	4	5	6	
Анод алюминий						3
Толщина упрочнённого слоя, мкм	30	30-40	40	60	70	150-200
Толщина переходного слоя, мкм	2		2-10	10	20-30	300-340
H_p покрытия, кг/мм ²	200	200	200	500	900-950	500-850
H_p переходного слоя, кг/мм ²	650		800-950	700-800	800-1150	200

Проводились металлографический, дюротметрический, микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы ЛС ВТ9 после ЭИЛ, а также послыйный рентгеновский фазовый анализ после снятия слоев толщиной 20-50 мкм с помощью алмазной пасты. При этом выборочно производился металлографический анализ поверхности и измерение микротвёрдости.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-0,5 в фильтрованном $Cu_{K\alpha}$ -излучении.

В табл. 3.2 приведены результаты рентгенофазового анализа поверхности титановых образцов после ЭИЛ на установках ЭФИ-46А, ЭФИ-25М на различных режимах с $\tau = \tau_{мин}$. В результате ЭИЛ во всех случаях формируется поверхностный слой, фазовый состав которого резко отличается от состава основы.

Таблица 3.2. Фазовый состав поверхности упрочнённого слоя после ЭИЛ сплава ВТ-9

Режим обработки	Анод: А1
ЭФИ-46А	
I	Al_3Ti ; $AlTi_2$; Al; αTi ; γAl_2O_3
III	Al_3Ti ; $AlTi$; Al; δAl_2O_3 ; TiN; αTi
VI	Al_3Ti ; TiN; $AlTi$; δAl_2O_3 ; αTi
ЭФИ-25М	
I	Al_3Ti ; TiN; Al; γAl_2O_3
II	Al_3Ti ; TiN; γAl_2O_3 ; Al

При легировании алюминием на установке ЭФИ-46А (табл. 1) в поверхностном слое обнаруживаются интерметаллиды Al_3Ti , $AlTi_2$ и $AlTi$. При легировании на I и III режимах в поверхностном слое наблюдается чистый Al.

Интерес представляет образование в поверхностном слое соединения TiN. Если на I режиме энергетических параметров разряда недостаточно для образования TiN ($I_{к,} = 2,6 А$, $E=0,03 Дж$), то на III режиме ($J_{к,} = 4,0 А$, $E = 0,93 Дж$) наблюдаются следы TiN. Упрочнение на VI режиме ($I_{к,} = 4,9 А$, $E = 6,0 Дж$) уже приводит к образованию значительного количества TiN, который наряду с Al_3Ti является основной фазой в ЛС. Значительное содержание в ЛС TiN при легировании на VI режиме приводит к заметному повышению твёрдости "белого" слоя до 950 кг/мм² при толщине слоя 50-90 мкм по сравнению с 600 кг/мм² на III режиме. На поверхности материала наибольшее количество TiN. С глубиной количество нитрида титана уменьшается (рис. 3.1-3.3).

Можно предположить, что нитрид титана дисперсионно упрочняет сплав. Содержание интерметаллида Al_3Ti в слое на глубине 60-30 мкм резко уменьшается. При легировании на установке ЭФИ-25М I-II режимы (табл. 2), т.е. при воздействии более высоких тепловых нагрузок, также наблюдается значительное количество фазы TiN, являющейся наряду с Al_3Ti основной. На поверхности образцов обнаружено присутствие значительного количества Al. Это связано с тем, что при ЭИЛ на установке ЭФИ-25М на порядок больше эрозия материала анода (по сравнению с ЭФИ-46А), который переносится преимущественно в жидкой фазе. Однако твердость поверхностного слоя сравнительно высокая — 900-1000 кг/мм².

При анализе фазового состава ЛС по его глубине (III режим) (рис.3.1) было обнаружено, что содержание Al с глубины 90-100 мкм начинает уменьшаться: на поверхности наблюдается $\gamma-Al_2O_3$. Следует отметить, что содержание Al_3Ti до глубины слоя 50-60 мкм возрастает, а затем начинает постепенно уменьшаться: по всей глубине слоя покрытия присутствует нитрид титана. Фазовый состав легированного слоя при изменении режимов обработки практически не изменяется.

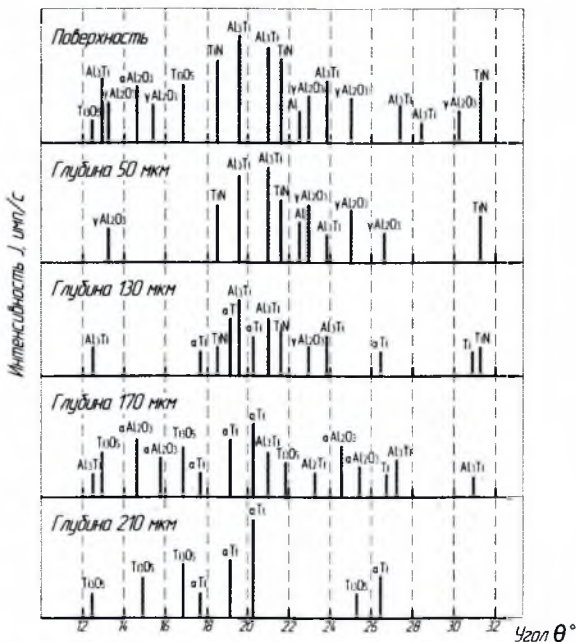


Рис. 3.1. Изменение фазового состава ЛС сплава ВТ-9 по глубине (анод Al)

При легировании никелем на установке ЭФИ-46А твердость измененного слоя толщиной 50-70 мкм составляет 600 кг/мм² (на I режиме) и 900-1150 кг/мм² (на IV-V режимах), т.е. с повышением электрических параметров процесса твердость слоя возрастает.

При легировании на установке ЭФИ-25М толщина легированного слоя уже составляет 90-150 мкм, твердость 1150 кг/мм². В ЛС кроме фаз, образующихся при ЭИЛ на установке ЭФИ-46, обнаружен на III режиме $\gamma-Al_2O_3$. В этом случае более высокие тепловые нагрузки на катод, способствуют образованию интерметаллида Ni_3Ti , при этом основной фазой остаётся Al_3Ti , содержание которой обнаружено на глубине слоя 220-250 мкм. Таким образом, в ЛС, при ЭИЛ Al, наблюдаются интерметаллидные фазы высокой жаростойкости.

С целью проверки жаростойкости электроупрочнённых образцов сплава ВТ-9 проводились исследования по методу [4]. На рис. 3.2 представлены кинетические кривые окисления сплава ВТ-9, упрочнённого Al и, для сравнения, NiAl и Ni неупрочнённых образцов при температуре 600 °С от времени окисления. Незащищённый образец окисляется с большой скоростью (кривая 4), достигая максимального привеса 0,6 мг/см² в течение 1 часа, а затем привес остаётся постоянным в течение 12 часов испытаний. Наибольшее повышение жаростойкости сплава ВТ-9 наблюдается, при легировании сплавом NiAl, что связано с большим содержанием жаростойких интерметаллидов в поверхностном слое.

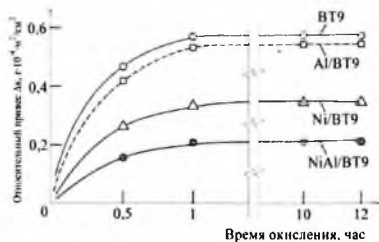


Рис. 3.2. Изменение относительного привеса образцов из сплавов ВТ-9, легированных алюминием, никелем, NiAl и неупрочнённого образца (4) от времени окисления

Таким образом, установлено, что формирование приповерхностных слоёв упрочняемого материала после ЭИЛ Al происходит как за счёт взаимодействия материала анода и катода (с образованием твёрдых растворов и интерметаллидов), так и в результате взаимодействия материала анода и катода с межэлектродной средой с образованием окислов и нитридов, а также диффузионного насыщения материала основы легирующими элементами.

При этом толщина ЛС, выявляемого рентгенографически, значительно превышает (в 3-5 раз) толщину структурно изменённого слоя, выявляемого металлографически. Структура металлографически выявляемого ЛС неоднородна и может состоять как из "серого" слоя, так и из "белого" или их последовательного сочетания. В процессе ЭИЛ Ti-сплавов элементами, взаимодействующими с титаном, происходит проникновение анода на значительную глубину катода 100-200 мкм. Установленные закономерности формирования поверхностных слоёв при ЭИЛ Ti-сплавов позволяют осуществлять выбор оптимальных режимов обработки для получения жаростойких покрытий.

Известно, что Ti-сплавы обладают сравнительно высокой удельной прочностью, жёсткостью, а также коррозионной стойкостью, и это предопределяет использование их в авиакосмической технике, судостроении, других отраслях современного машиностроения [5]. Однако их высокая химическая активность при температурах 450-600 °С, сравнительно низкая износостойкость и жаростойкость побуждают использовать поверхностное упрочнение для более широкого и эффективного применения материала для создания ответственных деталей.

3.1.2. ЭИЛ сплава ВТ18 алюминием

Особый интерес представляет в этом направлении сплав ВТ18, используемый для изготовления, например, компрессоров авиадвигателей и других ответственных устойчиво работающих деталей при температурах до 600 °С [5].

Поверхностное упрочнение значительно повышает его эксплуатационные характеристики, жаростойкость, износостойкость и одним из эффективных методов поверхностного упрочнения титановых сплавов является метод ЭИЛ, в том числе для повышения износостойкости, жаростойкости, коррозионной стойкости [6]. Физико-

химические и эксплуатационные свойства Ti-сплавов напрямую зависят от процесса формирования ЛС, его состава и структуры. Однако систематических сведений о формировании поверхностного слоя сплава ВТ18 в литературе не имеется.

В связи с этим в нами [6] проведено исследование процесса формирования упрочнённого слоя при ЭИЛ титанового сплава Al/VT18, алюминием, образующими с титаном жаростойкие интерметаллиды, с целью выявления при этом основных закономерностей и определения оптимальных условий ЭИЛ. Выбор Al в качестве легирующего электрода (анода) связан со способностью в процессе ЭИЛ повышать термическую стабильность α -титана, и образовывать с материалом подложки (катодом) жаростойкие интерметаллиды, способствующие интенсивному массопереносу при легировании, повышению жаростойкости обрабатываемого материала [7, 8].

Материалом катода служил сплав ВТ18, в состав которого входит ~ 7,2-8,2% Al, 0,2-1,0% Mo, 0,18%Si, остальное Ti и незначительное количество технологических примесей. Рабочие поверхности электродов подвергались обработке алмазным кругом до шероховатости Ra 1,6 мкм.

ЭИЛ осуществляли на установке “ЭФИ-46А” на воздухе. В связи с тем, что высокая сплошность и низкая шероховатость достигается на режимах ЭИЛ малого теплового воздействия с критериями $R=33-86$ А/Дж (“критерий теплового воздействия”) и $E=0,03-0,12$ Дж (“энергетический критерий”): $I_{кз}=2,6-3,8$ А; $U=15-25$ В, для сравнения был выбран режим повышенных тепловых воздействий: $I_{кз}=4-4,9$ А; $U=43-193$ В с целью обеспечения такими параметрами интенсивного массопереноса и большей толщины покрытия на подложке. Кроме того, для учёта влияния тепловой нагрузки на электроды критерии теплового воздействия “R” (А/Дж) и энергетического “E” (Дж) варьировались в зависимости от тока короткого замыкания и напряжения. Чем больше значение “R”, и меньше значение “E”, тем меньше влияние тепловых нагрузок на электроды [8].

Для выявления закономерностей формирования поверхностного слоя изучали кинетику массопереноса в зависимости от различной длительности времени от 1 до 18 мин при ЭИЛ образцов единичной площади 1 см^2 .

Структура и качественный состав ЛС исследовались с помощью металлографического микроскопа “МИМ-10”, электронных микроскопов типа “УЭМВ-100К” и “Стереоскан S4-10”. Фазовый анализ проводился на дифрактометре “ДРОН-3М”. Шероховатость поверхности измеряли на профилометре модели “283”.

Представленные результаты кинетики процесса упрочнения сплава ВТ18 алюминием Al/VT18 (рис. 3.3) показывают, что эрозия материала анода (Al) и привеса катода (ВТ18) изменяется в зависимости от времени ЭИЛ и энергетического режима в общем случае в соответствии с “правилом Лазаренко”.

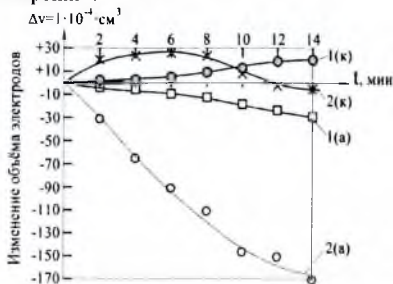


Рис. 3.3. Изменение объема электродов ($\Delta v = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$) в зависимости от времени ЭИЛ Al/VT18 и изменении параметра $R=33$, А/Дж ($E=0,12$ Дж), кривые 1; и $R=1,5$ А/Дж ($E=3$ Дж), кривые 2, анода (а) и катода (к), соответственно

При этом со снижением значений критерия теплового воздействия режимов обработки “R” и, соответственно, повышением значений энергетического критерия “E”, эрозия анода

повышается. Чем меньше R , тем больше влияние импульсных тепловых и механических нагрузок на электроды. Показательно, что чем больше R , тем меньшее значение эрозии электродов.

Можно отметить, что изменения массы электродов от времени обработки единичной площади отвечает линейному повышению массы катода на "мягких" режимах ($R=33-86$ А/Дж) при ЭИЛ А1/ВТ18 (рис. 3.3). При ЭИЛ А1/ВТ18 с критерием малых тепловых воздействий $R \sim 33-40$ А/Дж и энергетическом критерии $E < 0,12-0,2$ Дж, с увеличением времени ЭИЛ эрозия анода непрерывно увеличивается, а вес катода, соответственно, повышается (рис. 3.3, кривая 1). Т.е. осуществляются благоприятные условия формирования ЛС. При ЭИЛ с критерием повышенных тепловых воздействий $R < 14-18$ А/Дж и энергетическом критерии $E \sim 0,2$ Дж, ($J_{\text{кз}} \sim 4$ А; $U_{\text{кз}} \sim 43$ В), масса катода при ЭИЛ до 6 мин возрастает, а затем уменьшается и после 12 мин становится даже меньше первоначальной, что свидетельствует о разрушении ЛС вследствие воздействия мощного импульсно-механического ударного контакта анода.

При ЭИЛ с критерием малых тепловых воздействий (низкие значения $E=0,03-0,12$ Дж и повышенные $R=33-86$ А/Дж) в поверхностных слоях электрода возникают сравнительно небольшие напряжения и перенос вещества осуществляется преимущественно в жидкой фазе. По этой причине суммарный привес катода непрерывно повышается с ростом времени обработки единицы обрабатываемой площади.

На рис. 3.4 представлена структура поверхности сплава ВТ18, после ЭИЛ алюминием с критерием малых тепловых воздействий.

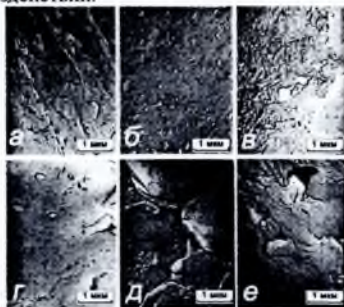


Рис. 3.4. Микроструктура поверхности сплава ВТ18, упрочнённого алюминием на режиме с критерием "R" малых тепловых воздействий: а, б – после одного прохода электрода-инструмента; в, г – после двух; д, е – трёх

Видно, что после первого прохода электрода-инструмента исходная поверхность материала подложки изменяется незначительно, локально появляются участки характерного взаимодействия материалов электродов повышенной шероховатости (рис. 3.4, а). В некоторых случаях можно наблюдать равномерное распределение частиц материала анода в материале катода (рис. 3.4, б), причём размерность осаждаемых на катод частиц анода примерно одинакова. После второго прохода электрода-инструмента по уже изменённому поверхностному слою подложки, доля необработанной поверхности уменьшается, на поверхности катода появляются капли закристаллизовавшейся жидкой фазы, перенесённой с анода (рис. 3.4, в), частицы новых фаз, представляющих собой интерметаллиды или оксиды (рис. 3.4, г). В результате третьего прохода электрода-инструмента на поверхности катода в дополнение к предыдущей картине рельефно выделяются границы зёрен, происходит интенсивная их эрозия (рис. 3.4, д), появляются участки эрозионного вноса поверхности и хрупкого разрушения некоторых участков структуры со следами скольжения (рис. 3.4, е).

Электронно-микроскопические снимки поверхности сплава ВТ18, после ЭИЛ алюминием на режиме с критерием "R" повышенных тепловых воздействий представлена на рис. 3.4.

В начале обработки подложки с числом проходов 1-2, структура поверхности обрабатываемого материала несколько отличается от структуры, сформированной при легировании на режиме с критерием малых тепловых воздействий. Можно наблюдать участки взаимодействия материалов электродов, однако в их формировании участвуют и более глубоко лежащие слои материала, что приводит к образованию развитого рельефа поверхности (рис. 3.5, а). Сравнительно высокие импульсные термомеханические напряжения режима с критерием повышенных тепловых воздействий приводят к появлению участков с ультрадисперсным распределением закристаллизовавшейся жидкой фазы (рис. 3.5, б). На поверхности отмечается наличие частиц новых фаз (рис. 3.5, в) и в некоторых случаях очагов измельчённой структуры (рис. 3.5, г). Увеличение числа проходов до трёх приводит к появлению в структуре кроме перечисленных выше особенностей участков сдвигового и даже усталостного разрушения (рис. 3.5, д, е).

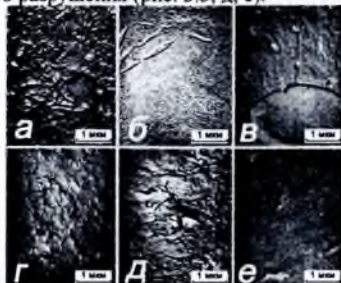


Рис. 3.5. Микроструктура поверхности сплава ВТ18, упрочнённого алюминием на режиме с критерием "R" повышенных тепловых воздействий: а-г – после двух проходов электрода-инструмента, д-е – после четырёх.

С увеличением длительности легирования подложки единичной площади (см²) с 1 до 4 мин на режимах с критерием "R" малых тепловых воздействий, возрастает количество участков со следами скольжения материала (рис. 3.6,а). Жидкая фаза в некоторых местах покрывает предварительно разрушенные участки поверхности (рис. 3.6,б); возрастает доля очагов закристаллизовавшейся жидкой фазы (рис. 3.6,в), участков измельчённой структуры (рис. 3.6,г); увеличивается число участков хрупкого разрушения материала (рис. 3.6,д), появляются следы усталостного разрушения материала (рис. 3.6,е).

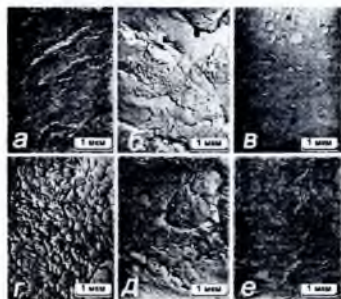


Рис. 3.6. Микроструктура поверхности сплава ВТ18, упрочнённого алюминием на режиме с критерием "R" малых тепловых воздействий при длительности ЭИЛ: а, б – 1 мин; в, г – 2 мин; д – 3 мин; е – 4 мин.

На грубых режимах с критерием "R" повышенных тепловых воздействий при ЭИЛ длительностью 2 мин в месте контактного взаимодействия электродов формируется глубокая

лунка, создавая, местные напряжения, что в свою очередь приводит к появлению микротрещин. Структура измельчается, по границам зёрен формируется каркас из частиц вновь образующихся фаз (рис. 3.7, а), участки первоначально образованной жидкой фазы оказываются разрушенными или наклёпанными.

Увеличение длительности ЭИЛ единицы поверхности до 5 мин приводит к формированию развитого микрорельефа, образованию микротрещин в местах контактного взаимодействия, в микрообъёмах отмечается появление опорных пятен искры (участков повышенной электропроводности) на вновь сформированной упрочнённой поверхности (рис. 3.7, б), выделение участков новых фаз на поверхности зёрен (рис. 3.7, в), участков общего измельчения структуры (рис. 3.7, г).

С увеличением длительности процесса ЭИЛ до 8 мин, наряду с отмеченными особенностями наблюдается образование микротрещин в местах контактного взаимодействия двух фаз (рис. 3.7, е).

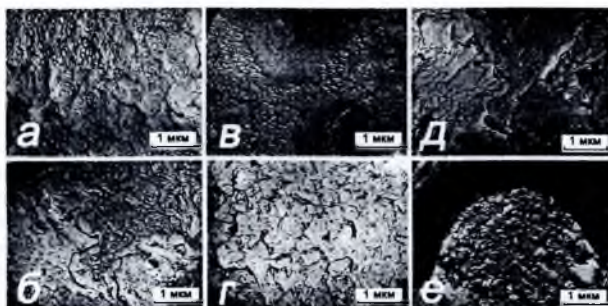


Рис. 3.7. Микроструктура поверхности сплава ВТ18, упрочнённого алюминием на режиме с критерием "R" повышенных тепловых воздействий и длительностью ЭИЛ: а — 2 мин, б, в, г — 5 мин, е — 8 мин.

Дальнейшее увеличение длительности процесса ЭИЛ единичной площади до 10 мин увеличивает число и глубину микротрещин, в структуре наряду с участками интенсивной эрозии появляются следы усталостного разрушения, большое число мест контактного взаимодействия, некоторые участки структуры разрушаются, отмечается направленное перемещение масс материала, разбрызгивание и испарение продуктов эрозии.

При длительности ЭИЛ в течение 12-14 мин, формируется глубокий рельеф (рис. 3.8, а), происходит отслаивание и вырыв частиц с поверхности упрочнённого слоя (рис. 3.8, б), вследствие воздействия термоудара и интенсивной эрозии границ зёрен (рис. 3.8, в).

С увеличением длительности ЭИЛ до 14 мин заметно увеличиваются число и размеры частиц новых фаз (рис. 3.8, г); в некоторых участках формируется крупнозернистая структура (рис. 3.8, д); наблюдается общее углубление и дифференциация поверхностного рельефа вследствие интенсивного испарения и перекристаллизации (рис. 3.8, е).

Анализируя модифицированные микроструктуры легированных образцов, можно выделить ряд характерных участков поверхностей:

- места контактного взаимодействия электрода-инструмента (лунки, каверны);
- зоны местного термического воздействия (перегрев, измельчение структуры);
- зоны разрушения (термического, механического, усталостного и др.);
- зоны разбрызгивания жидкой фазы (капли);
- участки образования и выделения новых фаз;
- зоны попадания капель жидкой фазы на вновь сформированную поверхность;
- участки интенсивной эрозии границ зёрен и поверхности материала;
- участки интенсивного испарения материала.

Следует отметить, что характер участков взаимодействия анода и катода, их структура и количество в процессе ЭИЛ периодически меняются как за счёт разрушения отдельных участков под воздействием различного вида напряжений, механического и термического воздействия, так и при “залечивании” их новыми порциями жидкого материала.

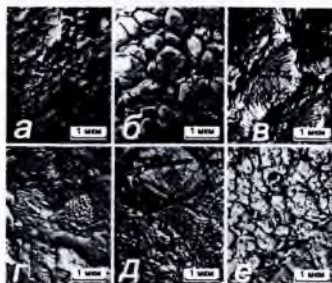


Рис. 3.8. Микроструктура поверхности сплава ВТ18, упрочнённого алюминием, после удельной длительности легирования: 12 мин – а, б, в, 14 мин – г, д, е

На основании полученных результатов можно заключить, что изменение массы катода ВТ18 в большей степени зависит от критерия “R” и выбранной энергии искрового разряда при ЭИЛ алюминием, чем от времени обработки. Так, уже после 2-3 проходов электрода-инструмента на режиме с критерием “R” малых тепловых воздействий появляются микроучастки разрушения ЛС, количество которых с увеличением времени обработки изменяется в связи с вновь поступающей жидкой фазой с анода, а при времени обработки 2-3 мин – хрупкое разрушение, отслаивание или выкрашивание структуры ЛС, хотя общий привес образцов катода при этом возрастает. Напротив, при режимах с критерием “R” повышенных тепловых воздействий обработки, количество участков разрушения превышает число участков “залечивания” и происходит стремительное разрушение ЛС, в результате которого вес катода становится ниже первоначального. Размеры контактных пятен электродов в исследованных поверхностях подложек после ЭИЛ на режиме с критерием “R” повышенных тепловых воздействий меньше по величине, чем при обработке на “мягком” режиме с критерием “R” малых тепловых воздействий, но их глубина значительно больше и степень образования микротрещин соответственно выше.

Качественный рентгеновский анализ изменённого поверхностного слоя сплава ВТ18 показал присутствие Ti и Al, причём встречаемость участков с содержанием Ti значительно превосходит встречаемость участков с содержанием Al. Рентгенофазовый анализ показал наличие интерметаллидов Ti_3Al , $TiAl_3$, $TiAl_5$, нитрида титана TiN и окиси алюминия Al_2O_3 . В связи с этим можно предположить неравномерное распределение микротвёрдости в ЛС.

В изменении микроструктуры поверхности электрода-инструмента из Al после ЭИЛ сплава Al/VT18 можно выделить следующие характерные этапы, скорость наступления которых находится в прямой зависимости от критерия “R” тепловых воздействий, энергии искрового разряда и времени легирования. В начале обработки отмечается появление контактных пятен, являющихся результатом искрового разряда и схватывания материалов анода и катода (рис. 3.9, а); появление участков разбрызгивания жидкой фазы (рис. 3.9, б); появление участков разрушения, являющихся результатом воздействия импульсных механических и термических нагрузок (рис. 3.9, в); значительное изменение структуры и появление участков вторичного разрушения нанесённых слоёв (рис. 3.9, г).

Таким образом, электронно-микроскопическое исследование формирования ЛС при ЭИЛ Al/VT18 на режимах с критерием “R” малых и повышенных тепловых воздействий, позволило установить, что структура получаемого ЛС крайне неоднородна: обнаружен ряд характерных участков со специфической структурой, среди которых в первую очередь

выделяются участки мест контактного взаимодействия электродов в виде лунок, капель закристаллизовавшейся жидкости, участки хрупкого и усталостного разрушения.

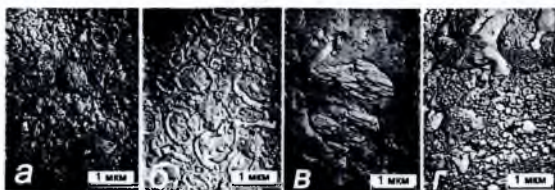


Рис. 3.9. Микроструктура поверхности электрода-инструмента (Al-анода) после трёх проходов ЭИЛ Al/VT18

Можно отметить, что поверхность анода при ЭИЛ Al/VT18 характеризуется в основном участками оплавления, интенсивного испарения материала, отсутствием блокировки рабочей поверхности электрода вторичными структурами и активной эрозией последних со следами контактного взаимодействия с материалом катода. Длительность ЭИЛ Al/VT18 единичной площади (1 см²) на режимах с критерием тепловых воздействий $R=1,5$ А/Дж при энергии в импульсе $E=3$ Дж должна быть не более 6-7 мин. Кроме того, при длительности 14 мин процесса ЭИЛ Al/VT18 порог хрупкого разрушения (T_x) не достигнут на режимах с критерием R^{*33} А/Дж, что означает непрерывный привес катода и соответствующее увеличение эрозии анода.

3.1.3. ЭИЛ титана VT1 и сплавоа VT5, VT3-1 алюминием

В работе [9] в качестве материала анода, используемого для ЭИЛ титана, также был выбран алюминий. Рабочие электроды представляли собой бруски квадратного сечения (5x5x15 мм) и проволоку диаметром 1,5-2,5 мм. Для подложки использовались йодидный, технический титан марки VT1, а также титановые сплавы VT-5 и VT3-1.

Как показывают авторы этой работы, величина электрической эрозии электродов зависит от энергии разряда, поэтому, применительно к ЭИЛ, энергия разряда будет определять эрозию анода, а значит, и количество перенесённого на катод материала. Интенсивность формирования покрытия, а также его качество при электронискровом легировании зависят как от энергии разряда, так и от свойств межэлектродной среды и вида движения обрабатывающего электрода. Поэтому выбор оптимальных технологических режимов электронискрового легирования и изучение всех физико-химических изменений в обрабатываемой зоне должны производиться с учётом отмеченных выше факторов. Это и определило характер исследований.

ЭИЛ выполнялось на промышленных установках ЭФИ-10М, ЭФИ-50 и ЭФИ-25 в среде аргона, гелия, воздуха и в вакууме. Электроду-инструменту сообщалась вибрация частотой 100 Гц или вращение вокруг горизонтальной оси (при использовании проволоки) со скоростью 100-1250 мин⁻¹.

Если предположить, что в процессе разряда основная масса эродированного материала анода переносится на катод, то приведённая на рис. 3.10 зависимость (кривая 2) показывает, что количество алюминия, выбрасываемого с анода и осаждённого на катоде при вибрирующем электроде, прямо пропорционально энергии разряда и определяется известным [3] соотношением:

$$\gamma = k n W, \quad (3.1)$$

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

Для вращающегося электрода это соотношение принимает вид:

$$\gamma = 2,07 W^{0,85}, \quad (3.2)$$

т. е. интенсивность процесса переноса возрастает. В этом случае интенсивный перенос связан с особенностью движения электрода – анода относительно поверхности катода. Конец анода на небольшом участке совершает движение по касательной к поверхности катода. В момент соприкосновения его с этой поверхностью образовавшаяся капля расплавленного металла, отрываясь от положительного электрода, “размазывается” по поверхности катода.

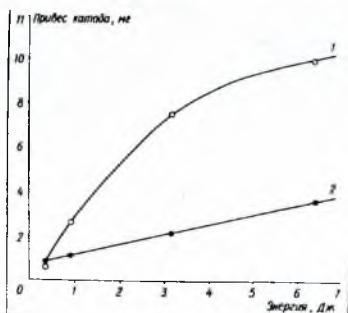


Рис. 3.10. Зависимость привеса катода из технического титана ВТ1 от энергии разряда при ЭИЛ алюминием: 1 – вращающийся электрод; 2 – вибрирующий электрод

Другим фактором, влияющим на интенсивность переноса, очевидно, является дополнительный нагрев контактных зон за счёт тока короткого замыкания при более длительном (чем при вибрации) контакте анода с катодом. Если данный процесс развернуть во времени (рис. 3.11,а), то ещё резче выявляется количественное различие в формировании покрытия при вращении и вибрации легирующего электрода.

При вибрации анода кривая зависимости привеса катода от времени имеет обычный, классический вид – наличие максимума или порога насыщения, характерных для большинства пар металлов [10, 11], а, следовательно, и ограничена толщина слоя. При вращении анода перенос алюминия идёт равномерно и непрерывно (прямолинейная зависимость), поэтому толщина слоя покрытия не ограничена. Естественно, с возрастанием скорости вращения до определённой величины ($n = 750 \text{ мин}^{-1}$) количество перенесённого на катод алюминия увеличивается (рис. 3.11,б).

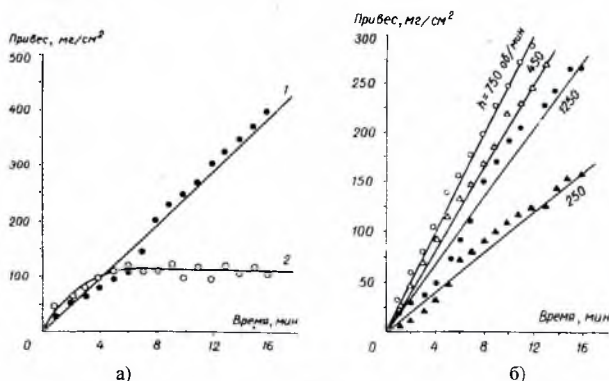


Рис. 3.11. Зависимость привеса катода (титан ВТ1) от длительности ЭИЛ алюминием: 1 - вращающийся электрод; 2 - вибрирующий электрод. Установка ЭФИ-10М, 6-й режим (а); зависимость привеса катода во времени от частоты вращения анода при ЭИЛ Al/Ti (б). Установка ЭФИ-10М, 6-й режим. $n = \text{мин}^{-1}$: 1) - 750; 2) - 450; 3) - 1250; 4) - 250

Уменьшение привеса катода при больших частотах вращения ($n=1250 \text{ мин}^{-1}$) очевидно связано с распылением материала анода за счёт центробежных сил и малого времени касания электродов.

Но не только количественные характеристики данного процесса связаны с видом движения анода. Как показали структурные исследования, качественные особенности покрытий также зависят от вида движения анода (рис. 3.12). Как следует из рис. 3.12,а, при обработке вибрирующим электродом под слоем чистого алюминия возникает тонкая упрочнённая зона с микротвёрдостью $500-800 \text{ кг/мм}^2$, неравномерно распределённая по поверхности образца. При вращении анода под слоем алюминия (рис. 3.12,б) образуется белая зона толщиной $60-80 \text{ мкм}$ с микротвёрдостью $800-1000 \text{ кг/мм}^2$, причём эта зона относительно равномерно расположена по всему сечению шлифа.

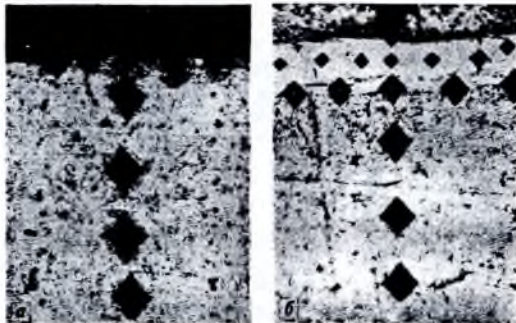


Рис. 3.12. Микрофотографии поперечных шлифов образцов из йодидного титана, легированного алюминием: а - вибрирующий электрод - анод; б - вращающийся электрод - анод. Установка ЭФИ-10М, 6-й режим

Исследования по выбору оптимального времени ЭИЛ алюминием, при котором происходит формирование упрочнённого слоя удовлетворительной сплошности, показали, что при легировании вращающимся электродом ЛС формируется в 3-4 раза быстрее, чем при ЭИЛ вибрирующим электродом.

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

Чтобы объяснить anomalously высокую твёрдость в зоне обработки и различие в формировании слоёв при вращении и вибрации анода, были проведены исследования фазового состава поверхностных слоёв титана и его сплавов, подвергнутых электроискровому легированию. Дифрактограммы и рентгенограммы, снятые на отражение с образцов и с порошкового материала поверхностного слоя (по стандартным методикам), не дали однозначного ответа. При обоих видах движения электрода-анода в поверхностных слоях, легированных алюминием, обнаруживается большинство фаз, соответствующих диаграмме состояния системы Ti-Al. Например, в верхнем слое покрытия под чистым алюминием находятся γ -фаза и соединения TiAl_3 , ниже преобладают TiAl_3 и $\alpha\text{-Ti}$. На образцах, обработанных при энергии разряда более 6 Дж, выявляется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Отметим некоторые особенности влияния межэлектродной среды на процесс ЭИЛ исследуемых материалов. Известно [4], что наиболее благоприятной для формирования слоя при данном процессе является восстановительная или инертная среда. В эксперименте слои, полученные в среде аргона и гелия при прочих равных условиях, были лучшего качества

(меньше микротрещин, пор, лучше сплошность), чем полученные в воздухе. Наиболее интенсивно происходит перенос материала анода на катод в аргоне (рис. 14), в среде гелия привес катода меньше, чем в воздухе.

Сравнивая результаты экспериментов при ЭИЛ в аргоне и гелии, можно сделать вывод, что на процесс переноса оказывают существенное влияние физико-химические и термодинамические свойства этих газов. По теплофизическим свойствам гелий значительно отличается от аргона [12]. Его теплопроводность в 10-15 раз больше, чем у аргона (он легче аргона примерно на порядок). Достаточная ионизация для дуги аргона при 10^{17} ионов/см³ наступает при 16000 °K, в то время как для гелия – при 25000 °K. Известно также, что добавление к аргону гелия превращает постепенно конусную дугу в сферическую [12]. Аналогичное явление наблюдается при искровой форме разряда в процессе ЭИЛ. Пинч-эффект в гелиевой плазме практически не имеет места до весьма больших плотностей тока. Низкий температурный градиент по радиусу канала разряда в гелии, очевидно, приводит к тому, что концентрация тепла в зоне разряда на катоде в гелии меньше, чем в аргоне. Если учесть, что теплопроводность аргона более чем на порядок меньше теплопроводности гелия, можно считать процесс охлаждения материала электродов в зоне разряда в аргоне значительно ближе к адиабатическому, чем в гелии. В свете отмеченных выше эффектов становятся понятными различия в привесах катода (рис. 3.13) при ЭИЛ в аргоне и гелии.

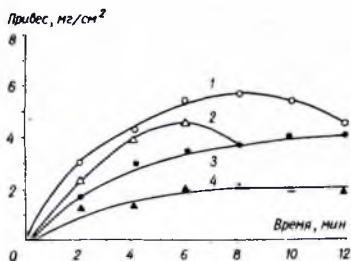


Рис. 3.13. Зависимость привеса катода из титана ВТ1 от времени ЭИЛ в различных средах: 1 - аргон; 2 - воздух (при нормальном давлении); 3 - гелий; 4 - воздух (при давлении 10^4 мм рт. ст.); установка ЭФИ-10М, 6-й режим.

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

3.2. ЭИЛ титана никелем

3.2.1. ЭИЛ сплава ВТ18 никелем

Нами [13] проведено детальное исследование структуры титанового сплава ВТ-18 после ЭИЛ никелем по методике [6].

На рис. 3.14 приведена зависимость изменения массы анода и катода за каждую минуту обработки от продолжительности процесса при ЭИЛ титанового сплава ВТ-18 на «мягких» (II режим) и «жестких» (V) режимах работы установки ЭФИ-46А. Из приведенных кривых видно, что при работе на II режиме вес обрабатываемой детали непрерывно возрастает, а анода, соответственно, уменьшается, и скорость изменения этих характеристик снижается с увеличением времени обработки.

На первоначальных этапах обработки титанового сплава (V режим) масса катода уменьшается, что связано, по-видимому, с тем, что при таком режиме обработки более интенсивно проявляется эффект снижения величин термических характеристик (температуры плавления, кипения, испарения) поверхностного слоя катода при взаимодействии никеля с титановым сплавом, приводящий к интенсивному разбрызгиванию и испарению материала. С увеличением времени обработки ($t > 2-3$ мин/см²) вес катода повышается в связи с улучшением условий формирования легированного слоя за счёт изменения структуры и фазового составе поверхностного слоя. Показано, что уже после обработки с удельной длительностью 1 мин/см² на поверхности катода обнаруживаются интерметаллиды.

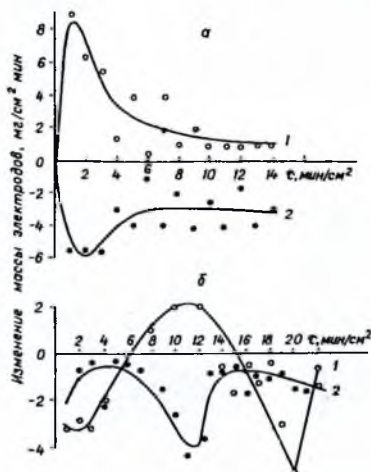


Рис. 3.14. Зависимость изменения массы электродов от времени обработки при упрочнении сплава BT-18 никелем на II (а) и V (б) режимах работы установки ЭФ И-46: 1) катод (BT-18; 2) анод (Ni).

Повышение удельного времени обработки до $t < 10$ мин/см² вновь приводит к уменьшению привеса катода, что, очевидно, связано с хрупким разрушением легированного слоя в результате воздействия импульсных тепловых и механических нагрузок. Различный характер формирования легированного слоя наблюдается не только при разных параметрах искрового разряда, но, как показано выше, и при изменении удельного времени обработки. Поэтому для изучения механизма формирования легированного слоя необходимо систематическое исследование изменения структуры и рельефа поверхности электродов в зависимости от режимов обработки и удельного времени легирования.

Первоначальная стадия обработки (1-3 прохода электрода-инструмента на I режиме) характеризуется тем, что на поверхности обрабатываемой детали формируются кратеры, соответствующие местам контактного взаимодействия (рис. 3.15, а), и появляется значительное количество частиц продуктов взаимодействия материалов электродов (рис. 3.15, б). Образующиеся при обработке никелем кратеры более глубоки, чем при обработке алюминием, шероховатость поверхности соответственно выше (рис. 3.15, в, г).

Повышение удельного времени обработки до 1-2 мин/см² способствует появлению отдельных сглаженных участков структуры за счёт попадания жидкой фазы на уже ранее наплавленные участки и её последующего затвердевания (рис. 3.15, д). При такой продолжительности обработки на отдельных участках отмечается появление линий скольжения и направленного перемещения материала под воздействием возникающих

термомеханических напряжений (рис. 3.15, е). Общий вид поверхности после обработки по II режиму с удельной длительностью 2 мин/см² представлен на рис. 3.16, ж. Удельное время обработки ~4-5 мин/см² является критическим для этого режима, так как при этом появляются разрушенные участки (рис. 3.15, з), трещины (рис. 3.15, и) и следы износа поверхности электродов (рис. 3.15, к).

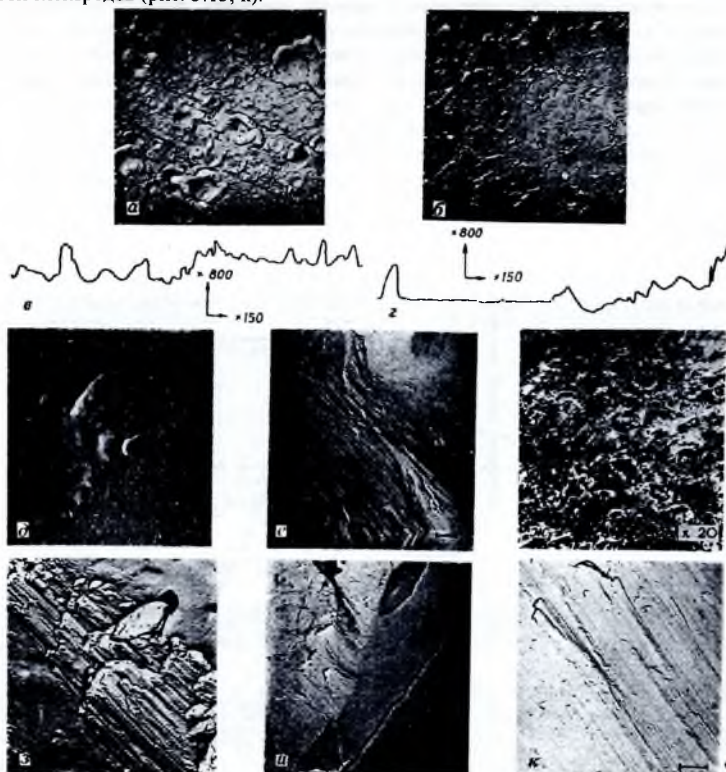


Рис. 3.15. Электронно-микроскопические фотографии (а, б, д-к) и профилограммы поверхности (в, г) обработанных образцов после ЭИЛ в течение времени: а, б – 2 прохода электрода-инструмента, в-к – 3 прохода; д – удельная длительность 1 мин/см²; е, ж – 2 мин/см²; з-к – 4 мин/см² на II режиме работы установки ЭФИ-46А. Масштаб, представленный на рис. 2-4, соответствует 1 мкм.

Для сравнения ЭИЛ проводили при удельном времени легирования 15 мин/см². В этом случае наблюдалось разрушение легированного слоя и вырыв отдельных частиц с поверхности.

Изучение структуры поверхностного слоя титанового сплава после ЭИЛ на более «жестком» (V) режиме (рис. 3.16) показало формирование сложного рельефа с характерными участками структуры, однако имеются и некоторые особенности по сравнению с легированием на II режиме.

При первоначальных этапах обработки (1-3 прохода электрода-инструмента на V режиме) на поверхности обрабатываемой детали формируется довольно глубокий рельеф (рис. 3.16, а, б); мелкие брызги расплавленного вещества материала анода покрывают значительные площади обрабатываемой поверхности катода (рис. 3.16, в); на поверхности

формируются интерметаллиды, причём в большинстве случаев происходит образование η -фазы, представляющей собой соединение Ni_3Ti , имеющее игольчатую форму кристаллов (рис. 3.16, г) [14]. Увеличение удельного времени легирования до 2 мин/см^2 не вносит существенных изменений в структуру поверхностного слоя. Более продолжительная обработка ($6-10 \text{ мин/см}^2$) приводит к появлению микротрещин в поверхностном слое (рис. 3.16, д, е); относительная глубина рельефа уменьшается; возрастает число участков кристаллизации γ' -фазы (рис. 3.16, г) и появляются участки кристаллизации γ -фазы, представляющей собой соединение Ni_3Al округлой формы (рис. 3.16, з). Одновременно увеличивается число участков разрушения, наблюдается появление полос скольжения (рис. 3.16, и). Обработка в $15-22 \text{ мин/см}^2$ приводит к формированию наряду с участками довольно развитого глубокого рельефа (за счёт вырыва и выкрашивания хрупких микрочастиц интерметаллидов и окислов и эрозии по границам зёрен (рис. 3.16, к, л) на поверхности электродов) и участков более сглаженной структуры за счёт "залечивания" их новыми порциями жидкой фазы.

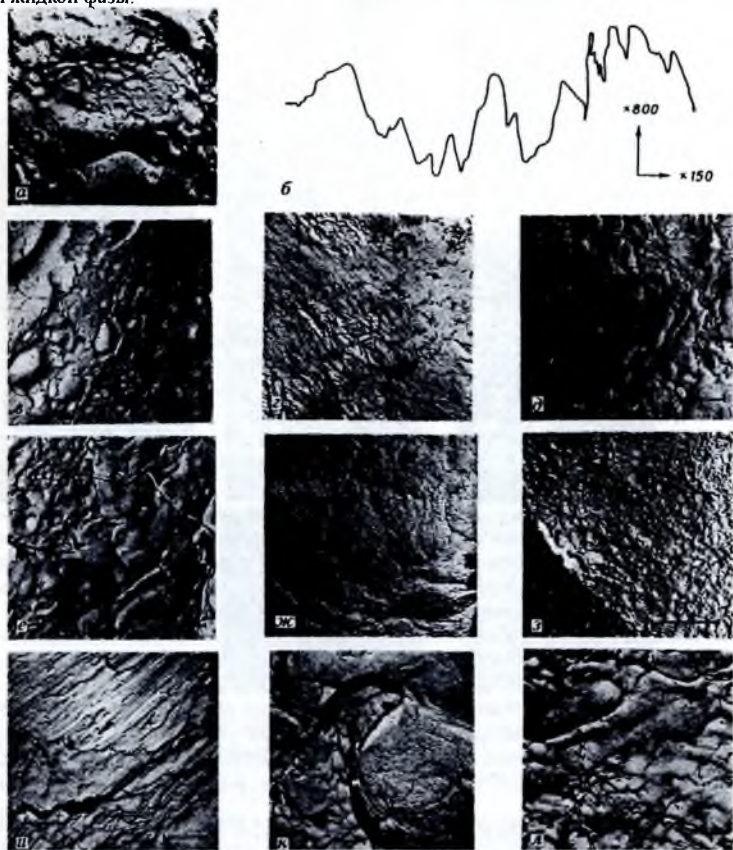


Рис. 3.16. Электронно-микроскопические снимки (а, в-л) и профилограмма поверхности (б) обработанных образцов после ЭИЛ в течение различного времени: а, в — 1 проход электрода-инструмента; б, г — 3 прохода; д-з — удельная длительность 6 мин/см^2 ; и — 10 мин/см^2 ; к, л — 22 мин/см^2 ; на V режиме работы установки ЭФИ-46А.

В структуре поверхности никелевого анода на первой стадии обработки (1-3 прохода электрода-инструмента при II режиме) также зафиксирован ряд характерных участков.

Среди них следует отметить зоны разбрызгивания и застывания жидкой фазы (рис. 3.17, а), причём, как показывают результаты микрорентгеноспектрального анализа, с равной степенью вероятности можно встретить брызги как титана, так и никеля (рис. 3.17, б, в); места образования и выделения частиц новых фаз (очевидно, преимущественно никелида титана состава Ni_3Ti) (рис. 3.17, г); участки разрушения поверхностного слоя в местах более значительных термомеханических напряжений (рис. 3.17, д). В отдельных случаях наблюдаются микротрещины (рис. 3.17, е) и участки интенсивного износа, вызванные механическими воздействиями (рис. 3.17, ж).

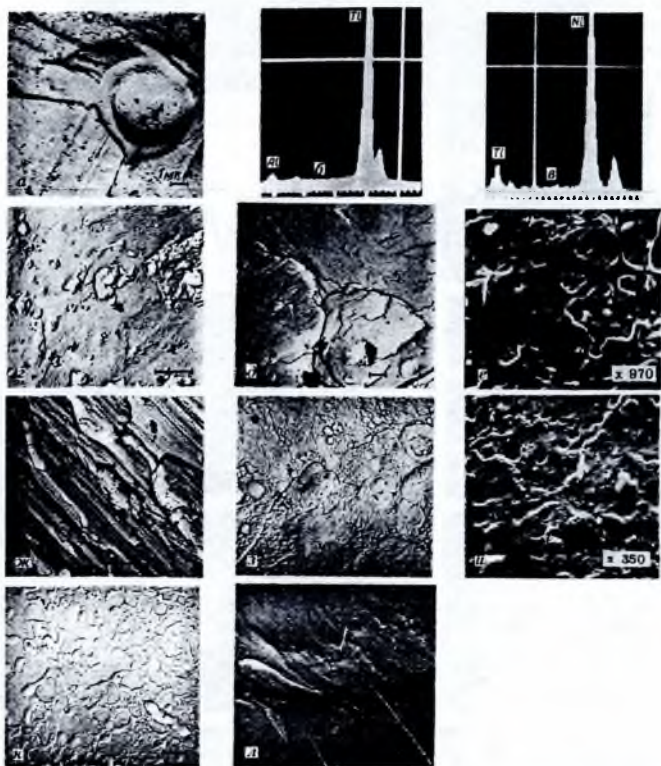


Рис. 3.17. Электронно-микроскопические фотографии (а, г-л) и данные микрорентгеновского анализа (б, в) поверхности никелевого анода после работы в течение различного времени: а, б, е, ж – 1 проход электрода-инструмента; в-д – 2 прохода; л – удельная длительность 1 мин/см²; з, и – 2 мин/см²; к – 4 мин/см² на II режиме работы установки ЭФИ-46А.

С возрастанием времени обработки увеличивается число участков разрушения и мест появления микротрещин (рис. 3.17, з, и), на отдельных участках жидкая фаза, обогащенная титаном, покрывает практически всю поверхность (рис. 3.17, к), развиваются процессы скольжения микрообъемов (рис. 3.17, л).

На первоначальных стадиях обработки (1-3 прохода электрода-инструмента) на V режиме работы установки ЭФИ-46А поверхностный слой никелевого анода претерпевает

преимущественно хрупкое разрушение. Очевидно, в этих случаях температура анода ещё недостаточно высока, участков оплавленного металла почти не наблюдается. На поверхности имеется большое количество микроучастков с типичными дорожками пропахивания, в большинстве случаев направленными параллельно рабочей поверхности анода, что связано, по-видимому, с воздействием растягивающих напряжений, возникающих при этом процессе [2].

Повышение времени обработки до 6 мин/см² приводит к появлению в поверхностном слое анода следов расплавленного металла, частиц продуктов эрозионного износа электродов; вновь подводимая жидкая фаза покрывает участки ранее закристаллизовавшейся жидкой фазы, значительно повышается её дисперсность, наблюдается начальный рост интерметаллидов (η -фаза – Ni₃Ti), возникают отдельные микротрещины наряду с участками, сложенными закристаллизовавшейся жидкой фазой.

Процесс разрушения микрообъёмов поверхностного слоя продолжается с возрастанием времени обработки, однако происходит и “залечивание” участков разрушения новыми порциями подводимого жидкого металла, увеличивается число и размеры частиц образующихся фаз – интерметаллидов, окислов и др. В отдельных случаях появляются следы усталостного разрушения, связанного с многократным воздействием импульсных тепловых и механических нагрузок.

На основании проведённых электронно-микроскопических исследований структуры поверхностного слоя, сформированного при ЭИЛ титанового сплава ВТ-18 никелем на обработанной поверхности при работе на II режиме, можно выделить ряд характерных участков.

Среди них следует отметить места контактного взаимодействия электрода-инструмента (лунки, каверны), количество которых возрастает с увеличением удельного времени обработки; зоны разрывывания и кристаллизации расплавленного материала как катода, так и анода; в ряде случаев на обрабатываемый материал переносятся частицы материала анода, которые фиксируются в виде отдельных мелких частиц или иногда в виде сетки из частиц такого вида; участки образования и выделения новых фаз, являющихся продуктами взаимодействия обрабатываемого материала с материалом анода; зоны местного термического воздействия (перегрев, измельчение структуры); участки, в которых новые порции подводимой жидкой фазы покрывают места ранее застывшего расплавленного металла, приводя к некоторому сглаживанию поверхности обрабатываемой детали; следы заметной эрозии границ зёрен обрабатываемого материала; зоны появления следов разрушения (термического, механического, усталостного); участки появления отдельных микротрещин и микровыврвов, свидетельствующие о том, что в данной зоне действовали значительные напряжения; участки, в которых отмечается проявление следов скользяния и направленного перемещения материала под действием приложенных напряжений.

При проведении ЭИЛ на «жестком» (V) режиме в поверхностном слое обрабатываемого материала отмечается появление всех перечисленных выше для случая работы на «мягких» режимах характерных особенностей, но эрозия в этом случае происходит более интенсивно, глубина рельефа заметно увеличивается, повышается эрозия границ зёрен обрабатываемого материала, образуются более глубокие и в большем количестве микротрещины, происходит заметное выкрашивание отдельных зёрен и целых микроучастков, вырыв отдельных микрочастиц, но в то же время при работе на более «жестких» режимах происходит наложение двух конкурирующих процессов – эрозия и “залечивание” дефектов, вызванных процессом обработки подводимыми новыми порциями жидкой фазы; разрушение и формирование легированного слоя могут происходить в различных точках упрочнённой поверхности одновременно.

Следует отметить, что уже при невысоком удельном времени (1-2 мин/см²) ведения ЭИЛ, а в некоторых случаях даже при 3-м проходе электрода-инструмента появляются первые признаки хрупкого разрушения (микротрещины, сколы, вырывы). С повышением удельного времени обработки и «жесткости» режима ЭИЛ хрупкое разрушение начинает превалировать и в этом случае вес обрабатываемой детали уменьшается и может стать ниже первоначального.

Проведённые исследования позволяют выбирать оптимальные режимы электроискрового легирования титанового сплава ВТ-18 никелем и рекомендовать при использовании каждого режима обработки определённое удельное время проведения процесса; при использовании II режима процесс следует вести в течение 4-5 мин/см²; при V режиме лучшие результаты получаются при обработке в течение 10-12 мин/см² [15-18].

Исследованию сплавов системы титан-никель с целью использования их в качестве малорастворимых анодов, в частности при электрохимической защите металлических конструкций в природных водных средах в последнее время уделяется все большее внимание. Однако наиболее благоприятный по электрохимическим и коррозионным свойствам обладает анод из сплава титана с 30%-ным содержанием никеля, примерно соответствующий интерметаллиду Ti₂Ni, но он нетехнологичен [15, 16].

3.2.2. Электрохимическое поведение титана после ЭИЛ никелем

В изыскании эффективных анодных материалов при ЭИЛ титана, следует отметить ряд отечественных работ. Так, работа [19] была посвящена исследованию электрохимического поведения анодов на основе титана, поверхностно-легированных никелем электроискровым способом, применительно к условиям катодной защиты речных гидросооружений.

Титан-никелевые аноды готовили по известной схеме [19]. Никель наносили на пластину титана марки ВТ1-0 из расчёта ~30 мг/см², что соответствует среднерасчётной толщине никелевого покрытия ~30 мкм. Полученные образцы подвергали термодиффузионному отжигу в вакууме при давлении 10⁻³ Торр и температуре 900 °С в течение 6 ч. Отожжённые аноды исследовали рентгенографически, после чего изучали их электрохимическое поведение в синтетической речной воде состава (мг/л): 50 MgSO₄, 50 CaCl₂ и 300 NaHCO₃ при комнатной температуре.

В работе [20] установлено, что в процессе отжига титана, гальванически покрытого слоем никеля, на поверхности образуются различные титан-никелевые фазы. В нашем случае идентификацию поверхностных титан-никелевых соединений проводили рентгенографически на аппарате ДРОН-2, на Си K_α-излучении, монохроматизированном отражением от пирографитового кристалла. Глубина анализируемого слоя составляла ~15 мкм. Из сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний со стандартными значениями [9] для ряда титан-никелевых соединений было установлено, что на поверхности анодов преимущественно содержится интерметаллические соединения Ni₉Ti, Ni₃Ti, TiNi, Ti₂Ni, а также окисленная фаза Ti₄Ni₂O. Чистые титан и никель присутствуют в сравнительно небольшом количестве. Вследствие совпадения межплоскостных расстояний некоторых титан-никелевых фаз трудно по соотношению интенсивностей дифференцировать их количественное содержание.

Для исследования кинетики растворения поверхностных титан-никелевых фаз была выбрана "связанная" система поляризации образцов постоянным током, которая позволяет одновременно в одной ванне, от одного источника постоянного тока поляризовать серию образцов, последовательно соединённых между собой через постоянные сопротивления, и получать вольтамперные характеристики для каждого образца в отдельности.

Аналогичные результаты получены из гальваностатических кривых. В системе одновременно поляризовали 10 образцов. Исследуемая поверхность анода составляла 1,5 см², нерабочую поверхность изолировали перхлорвиниловым лаком. Катодом служила платинированная сетка. Речную воду в ванне меняли каждые сутки.

На рис. 3.18 показано изменение зависимости E , i_a -кривых для различного времени работы анодов, входящих в "связанную" систему. Через 10 мин поляризации образцов (кривая 1) в области токов 2-50 А/м² наблюдается незначительная зависимость анодного потенциала от плотности тока. Прямолинейный участок кривой при этом соответствует ~0,6 В. Далее потенциал резко растёт и при плотности тока 100 А/м² достигает 2 В.

Очевидно, на образцах, поляризуемых малыми плотностями тока, основным процессом является растворение поверхностного титан-никелевого слоя, а при токе 100 А/м² -

выделение кислорода. С увеличением времени поляризации анодов характер кривой изменяется, и через 18, 24, 66, 70 и 300 ч она трансформируется в кривые 2, 3, 4, 5 и 6 соответственно. Изменение поляризационной кривой можно объяснить тем, что с увеличением времени, в зависимости от плотности анодного тока преобладающим процессом на всех образцах становится выделение кислорода, соответствующее области потенциалов 1,6-2,2 В.

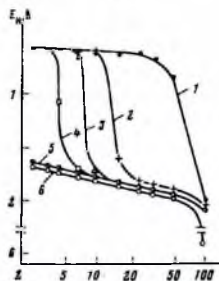


Рис 3.18. Изменение E , i_a -кривых титан- никелевых анодов во времени: 1) - 10 мин; 2) - 18; 3) - 24; 4) - 66; 5) - 70; 6) - 300 ч

В работе [15] было установлено, что наиболее эффективное выделение кислорода наблюдается преимущественно на интерметаллиде Ti_2Ni . Данные рентгенографического анализа также говорят о том, что в условиях анодной поляризации чистый никель и фазы, обогащенные никелем, со временем растворяются, и поверхностный титан- никелевый слой в основном состоит из фаз Ti_2Ni и Ti_3Ni_2O . В результате дальнейшей работы анода, поляризуемого плотностью тока $100 A/m^2$, идет постепенное растворение электропроводного слоя, за счёт чего процесс выделения кислорода затрудняется. Потенциал повышается до тех пор (рис. 3.1, кривая б), пока не израсходуется значительная часть титан- никелевого слоя, т.е. до потенциала питтингообразования титана ($\sim 6 В$).

В [19] были проведены в потенциостатическом режиме исследования изменения во времени (τ) доли количества электричества идущей на выделение кислорода на аноде (Q_1) и доли количества электричества, соответствующей растворению поверхностного титан- никелевого слоя (Q_2). Доля количества электричества (%), идущая на выделение кислорода (Q_1) и растворение анода (Q_2) в процессе его поляризации при $E_c=1,8 В$, следующая (табл. 3.3).

Таблица 3.3. Доля количества электричества (%), идущая на выделение кислорода

τ , мин	5	10	20	30	40	50
Q_1	32	51	60	75	98	98,5
Q_2	68	49	40	25	2	1,5

При этом Q_2 определяли по потере массы образца, в Q_1 рассчитывали по разности суммарного количества электричества и Q_2 .

Со временем доля тока, идущая на выделение кислорода, растёт, а на растворение анода – падает. Уже через 40 мин основная доля тока расходуется на эффективное выделение кислорода и лишь незначительная его часть – на растворение.

При работе анода важно длительное сохранение стабильной плотности тока при заданном потенциале выделения кислорода [15, 16]. В данном исследовании за критерий ресурса работы анодов было взято время до их пробоа, т. е. время до образования питтинга на поверхности титана. На рис. 3.19, а приведены зависимости изменения потенциала выделения кислорода во времени для титан- никелевых образцов после предварительной анодной проработки в процессе их поляризации токами 100 и $200 A/m^2$. Со временем на

образцах наблюдается повышение потенциала до пробоя поверхности анода (~5-6 В). Изменение потенциала связано с расходом поверхностного электропроводного титан-никелевого слоя. При увеличении плотности поляризующего тока время работы анодов уменьшается вследствие увеличения скорости растворения поверхностного слоя. Скорость растворения анода при 100 А/м² составляет 0,9 г/м²·ч (0,056 кг/А·год), а при 200 – 2,5.

На рис. 3.19, б прямолинейный участок анодных кривых для Ti₂Ni и титан-никелевого образца в области потенциалов 1,6-2,2 В отвечает тафелевской зависимости выделения кислорода из воды. Очевидно, более высокая предельная плотность тока выделения кислорода (на единицу геометрической поверхности) на образце по сравнению с интерметаллидом связана с более развитой его поверхностью. После пробоя анода и выработки основной части электропроводного слоя предельная плотность тока на нём по сравнению с исходным уменьшается на 2 порядка.

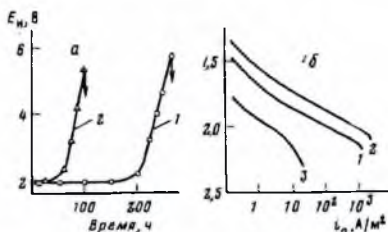


Рис. 3.19. Изменение во времени τ потенциала E_n (а) титан- никелевых анодов (после предварительной проработки при 1,8 В, 1 ч) в процессе поляризации анодным током (А/м²): 1 – 100; 2 – 200; анодные поляризационные кривые (б), 2,4 В/ч. 1 – литой Ti₂Ni; 2 – титан- никелевый анод после проработки при 1,8 В 1 ч; 3 – то же после пробоя поверхности.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность получения малоразводимых анодов, поверхностно-легированных никелем электронным способом, для использования их в катодной защите речных гидросооружений. Установлено, что на полученных анодах присутствуют титан- никелевые соединения различного состава, в том числе ин- терметаллид Ti₂Ni и фаза Ti₄Ni₂O, на которых идёт эффективное выделение кислорода из воды в условиях анодной поляризации.

Покрyтия, получаемые на титане путём его поверхностного легирования никелем (Ni/Ti), обладают высокой электрохимической активностью и стойкостью в хлоридных и особенно в хлоридно-щелочных растворах [17]. По данным [17], в покрытии Ni/Ti присутствуют интерметаллические соединения титана с никелем и окислы этих металлов. Электрохимическую активность и стойкость покрытия, по имеющимся данным [18], определяет интерметаллид Ti₂Ni.

3.2.3. Электрохимическая стойкость покрытия при ЭИЛ никелем

В. [20] были проведены дополнительные исследования состава покрытия Ni/Ti и его характеристик. Покрытие было получено на установке ЭФИ-23М в атмосфере воздуха. Для сравнения проведены опыты со сплавом среднего состава Ti₂Ni, полученным электродуговым способом из химически чистых компонентов.

Проведён рентгеноструктурный анализ покрытий до и после 10 ч гальваностатической (20 мА/см²) анодной поляризации в растворе 1 г/л NaCl при температуре 90°. Сняты потенциодинамические (3,6 В/ч) анодные поляризационные кривые неокисленного и окисленного покрытий, а также сплава Ti₂Ni.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 в Cu K α излучении с Ni-фильтром. Съёмку вели в строго выдержанном режиме, неизменность

которого проверяли съёмкой кристалла КВг. Это позволило проводить количественную оценку образующихся в покрытии фаз.

До поляризации (рис. 3.20,а) в покрытии присутствуют Ti, Ni, следы окислов TiO и, возможно, NiO; интерметаллические соединения Ti₂Ni, TiNi и TiNi₃, а также нитрид титана TiN.

Указанные компоненты идентифицированы по нескольким пикам. Идентификация TiN и TiNi была несколько осложнена тем, что два наиболее отчётливо выраженных пика, отвечающих межплоскостным расстояниям 1,505 и 2,12 (соответственно углы 61,4° и 42,6° на рис. 3.20), для этих компонентов совпадают, а пик 2,44 (угол 36,8°), соответствующий только TiN, выражен слабо. Для того чтобы установить, образуется ли при электроискровой обработке поверхности титана TiN, упоминаемый в работе [10], был проведён рентгеноструктурный анализ поверхностного слоя титана, обработанного в искровом разряде титановым анодом, подтвердивший образование TiN в этом слое. Наличие в поверхностном слое интерметаллида TiNi при ЭИЛ титана никелевым анодом отмечалось ранее [21].

На рентгенограмме образца после поляризации (рис. 3.20,б) отмечено резкое уменьшение высоты пика 2,12, отвечающего TiNi и TiN. Сохранение пика 2,44, относящегося только к TiN, говорит о том, что именно этот компонент остается после анодной поляризации. Действительно, образцы интерметаллида TiNi, вырезанные из фольги толщиной 0,1 мм, полностью разрушаются в этих условиях за 5 ч.

На рис. 3.20 видно, что за время поляризации из покрытия кроме TiNi растворяются Ni, NiO и интерметаллид TiNi₃. Все они в данных условиях находятся в активном состоянии, это подтверждается наличием петли на анодной потенциодинамической кривой свежепокрытого образца в интервале от стационарного потенциала до 1,3 В [2]. Растворением указанных компонентов можно объяснить большие потери массы, наблюдаемые на начальной стадии поляризации.

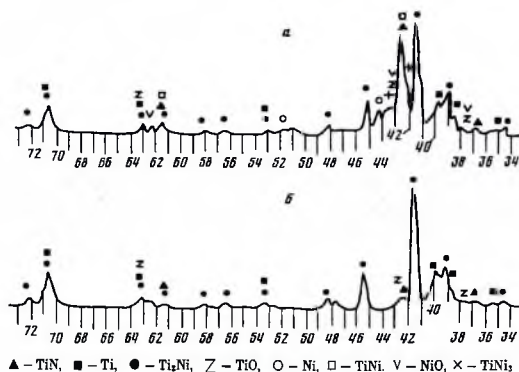


Рис. 3.20. Рентгенограмма покрытия Ni/Ti: а - до поляризации, б - после поляризации

Высота всех пиков, соответствующих интерметаллиду Ti₂Ni, после поляризации не уменьшается, что указывает на то, что этот компонент сохраняет в условиях поляризации стойкость и обеспечивает электрохимическую активность покрытия. В условиях, когда на покрытии выделяется только кислород, как это имеет место в щелочных и хлоридно-щелочных растворах [22], эти свойства выявляются особенно сильно.

Таким образом, высокая стойкость и электрохимическая активность действительно определяются прежде всего присутствием в нем Ti₂Ni, что согласуется с данными [23-25] о том, что значительное возрастание анодного тока на образцах сплавов Ti-Ni обусловлено присутствием интерметаллида Ti₂Ni. Испытания индивидуального интерметаллида Ti₂Ni подтверждают его активность и стойкость [26].

При электроискровом легировании на воздухе возможны процессы окисления поверхностных слоёв покрытия. По имеющимся данным, соединение Ti_2Ni активно поглощает кислород, вплоть до образования стабильной фазы Ti_4Ni_2O , параметры решётки которой близки к параметрам решётки Ti_2Ni . В связи с последним обстоятельством рентгеноструктурный анализ не позволяет установить, окислен интерметаллид в покрытии или нет.

Для оценки влияния окисления образцы с покрытием Ni/Ti были подвергнуты отжигу при температуре 500 °С и 900 °С в течение 8 ч на воздухе. Высота пиков Ti_2Ni на рентгенограммах после отжига уменьшается, что, видимо, связано с диффузией Ni в глубь металла.

Потенциодинамические поляризационные кривые на образцах с покрытием Ni/Ti до и после окисления в тафелевской области потенциалов практически совпадают (рис. 3.21). Это позволяет предполагать, что интерметаллид сразу находится в покрытии в окисленной форме. Чтобы определить возможное влияние окисленной формы на электрохимическую активность индивидуального интерметаллида, были сняты потенциодинамические кривые неокисленного (кривая 4) и окисленного 8 ч на воздухе при 800 °С (кривая 5) Ti_2Ni . На окисленном Ti_2Ni анодные токи значительно выше, чем на неокисленном.

Полученные результаты подтверждают, что электрохимическая активность и стойкость покрытия Ni/Ti определяются преимущественно интерметаллическим соединением Ti_2Ni , которое находится в покрытии в окисленной форме.

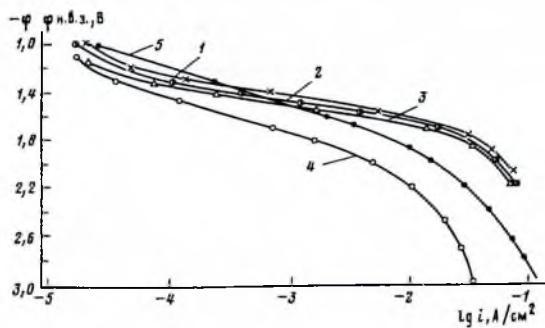


Рис. 3.21. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые в растворе 1 г/л NaCl, $t=90^\circ$: 1-3 – покрытие Ni/Ti; 3, 5 – интерметаллид Ti_2Ni ; 1, 4 – без отжига; 2, 3, 5 – после 8 ч отжига на воздухе при 500 °С, 900 °С и 800 °С.

3.2.4. ЭИЛ сплава ВТ9 никелем

Проведённое нами исследование [2] основных закономерностей формирования упрочнённого слоя сплава ВТ-9 и его физико-механических характеристик при ЭИЛ анодными материалами Ni показало, что он является перспективным для получения жаростойких поверхностей при использовании в качестве анода, т.к. образуют с титаном ряд жаростойких интерметаллидов. ЭИЛ осуществлялось на установках для “чистового” легирования – ЭФИ-46А, ЭФИ-54 и “грубого” легирования – ЭФИ-25М [9].

На рис. 22 приведены зависимости изменения эрозии анода и веса катода при изменении времени обработки на установках ЭФИ-46А, ЭФИ-25М.

Видно, что вне зависимости от применяемых установок, режимов обработки и материала электродов наблюдается в общем случае повышение значений эрозии материала при увеличении времени обработки. Изменение же веса катода имеет более сложный характер. Процесс формирования ЛС при ЭИЛ Ti и его сплавов характеризовать следующими зависимостями:

1. С повышением времени обработки наблюдается вначале уменьшение веса катода, а затем его повышение (рис. 3.22, а).

2. Начиная с определённого момента при повышении длительности ЭИЛ и повышении веса катода, его вес начинает уменьшаться (рис. 3.22, а-1).

3. С повышением времени обработки вес катода непрерывно повышается (рис. 3.22, б).

4. Увеличение времени обработки приводит к непрерывному уменьшению веса анода.

При ЭИЛ на установке ЭФИ-25М ("трубом" легировании), т.е. при использовании небольших значений энергии в импульсе и больших токов короткого замыкания, происходит перенос вещества с анода на катод преимущественно в жидкой фазе. Использование небольших энергий в импульсе также способствует лучшим условиям формирования ЛС в связи со значительно меньшими напряжениями в поверхностных слоях электродов. При упрочнении на установках "чистового" ЭИЛ с высокими значениями энергии в импульсе (на III-VI режимах $E = 0,28-6,0$ Дж) в ЛС возникают сравнительно высокие значения напряжений I рода, что приводит в определённых условиях к разрушению ЛС.

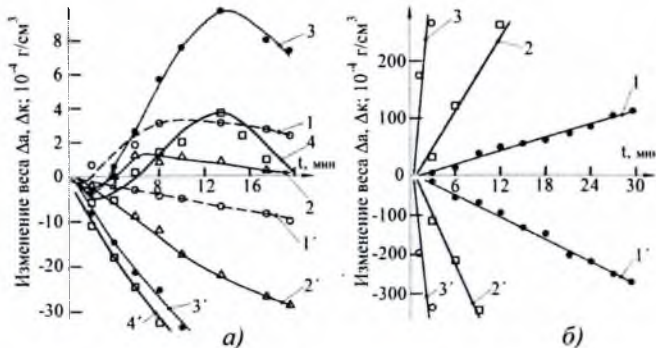


Рис. 3.22. Изменение веса катода (режимы 1-4) и анода (соответственно, 1'-4') от времени ЭИЛ сплава Ni/VT-9 на установках: а) ЭФИ-46; б) ЭФИ-25М.

Металлографический анализ ЛС также показал, что при ЭИЛ с высокими значениями энергии в импульсе (на установке, "чистового" легирования) условия формирования слоя хуже – наблюдается большое число трещин, сколов. Кроме того, как видно из табл. 3.4, толщина слоя при упрочнении на установках для "чистового" ЭИЛ меньше, чем при ЭИЛ на установках "грубого" легирования.

Таблица 3.4. Толщина слоя и микротвёрдость покрытий при электроискровом легировании сплава VT-9 (микротвёрдость основы 500-650 кг/мм²)

Толщина слоя, его твёрдость	Установка ЭФИ-46				Установка ЭФИ-25		
	№ режима обработки						
	1	3	4	5	1	2	3
Анод: никель							
Толщина упрочнённого слоя, мкм	60	70	60	20-25	180-200	250-300	до 200
Толщина переходного слоя, мкм			60				
H_n покрытия, кг/мм ²	500-650	600	650-1150	700-1000	700	700	950
H_n переходного слоя, кг/мм ²			600				

Большая толщина ЛС наблюдается при использовании установки "чистового" легирования (ЭФИ-54) с вращающимся электродом за счёт контактного переноса материала анода на катод в процессе обработки.

После ЭИЛ никелем были проведены исследования фазового состава ЛС сплава ВТ-9 (установки ЭФИ-46А, ЭФИ-25М, ЭФИ-54). Такой выбор установок позволял проследить формирование ЛС в широком диапазоне электрических режимов: $J_{кз} = 2,6-125А$, $U_{кх} = 15-193 В$, $E=0,03-6 Дж$.

Проводились металлографический, дюрометрический, микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы поверхностных слоёв сплава ВТ-9, а также послойный рентгеновский фазовый анализ после снятия слоёв толщиной 20-50 мкм с помощью алмазной пасты. При этом выборочно производился металлографический анализ поверхности и измерение микротвёрдости.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-0,5 в фильтрованном $Cu_{K\alpha}$ -излучении.

В табл. 3.5 приведены результаты рентгенофазового анализа поверхности титановых образцов после ЭИЛ на установках ЭФИ-46А, ЭФИ-25М на различных режимах с $t = t_{от}$. В результате ЭИЛ во всех случаях формируется поверхностный слой, фазовый состав которого резко отличается от состава основы.

Как видно, в ЛС происходит образование соединения TiN. Если на I режиме энергетических параметров разряда недостаточно для образования TiN ($I_{кз} = 2,6 А$, $E=0,03 Дж$), то на III режиме ($J_{кз} = 4,0 А$, $E = 0,93 Дж$) наблюдаются следы TiN. Упрочнение на VI режиме ($I_{кз} = 4,9 А$, $E = 6,0 Дж$) уже приводит к образованию значительного количества TiN, который наряду с Al_3Ti является основной фазой в ЛС. Значительное содержание в ЛС TiN при легировании на VI режиме приводит к заметному повышению твёрдости "белого" слоя до 950 кг/мм² при толщине слоя 50-90 мкм по сравнению с 600 кг/мм² на III режиме. На поверхности материала наибольшее количество TiN.

С глубиной количество нитрида титана уменьшается (рис. 3.23). Можно предположить, что нитрид титана дисперсионно упрочняет сплав. Содержание интерметаллида Al_3Ti в слое на глубине 60-30 мкм резко уменьшается.

При легировании на установке ЭФИ-25М I-II режимы (табл. 3.5), т.е. при воздействии более высоких тепловых нагрузок, также наблюдается значительное количество TiN.

Таблица 3.5. Фазовый состав поверхности упрочнённого слоя после ЭИЛ сплава ВТ-9

Режим обработки	Анод Ni
ЭФИ-46А	
III	TiN; TiNi ₃ ; Ti ₂ Ni ₃ ; Ti ₂ Ni; TiO; Ti ₃ O ₅
V	TiNi ₃ ; TiNi; NiO; Ni; Ti ₃ O ₅
VI	Ni; TiNi ₃ ; TiN; NiO
ЭФИ-25М	
I	Ni; Ti ₂ Ni; TiNi ₃ ; NiO
II	TiNi ₃ ; TiN; NiO; Ti ₂ Ni; Ni

При легировании никелем на установке ЭФИ-46А твёрдость изменённого слоя толщиной 50-70 мкм составляет 600 кг/мм² (на I режиме) и 900-1150 кг/мм² (на IV-V режимах), т.е. с повышением электрических параметров процесса твёрдость слоя возрастает.

С повышением режимов обработки изменяются энергетические условия формирования слоя, что приводит к изменению фазового состава поверхности (табл. 3.5). Образуются интерметаллиды: TiNi₃, Ti₂, TiN. Присутствуют также окислы никеля и титана. После V и VI режимов ЭИЛ в ЛС кроме интерметаллидов TiNi₃, TiN появляется свободный никель, количество которого возрастает с повышением режимов легирования. Это связано с тем, что с повышением энергетических параметров разряда увеличивается количество перенесённого никеля. Высокая энергия в импульсе при легировании на VI режиме стабилизировала модификацию β-Ti, которая обнаружена во внутреннем слое покрытия на глубине порядка 100 мкм. Содержание чистого никеля значительно до глубины слоя 60-30 мкм, а затем его количество резко уменьшается (рис. 3.24). Интерметаллид TiNi₃ обнаруживается до глубины слоя 130-200 мкм. При ЭИЛ никелем на установке ЭФИ-25М (I-III режимы) в ЛС

растворов и интерметаллидов), так и в результате взаимодействия материала анода и катода с межэлектродной средой с образованием окислов и нитридов, а также диффузионного насыщения материала основы легирующими элементами.

При этом толщина ЛС, выявляемого рентгенографически, значительно превышает (до 5 раз) толщину структурно измененного слоя, выявляемого металлографически. Структура металлографически выявляемого ЛС неоднородна и может состоять как из “серого” слоя, так и из “белого” или их последовательного сочетания. В процессе ЭИЛ Тi-сплавов Ni, взаимодействующим с титаном, происходит проникновение анода на значительную глубину катода 100-200 мкм. Установленные закономерности формирования ЛС при ЭИЛ Тi-сплавов позволяют предопределять выбор режимов обработки для получения жаростойких покрытий.

Особый интерес представляет титановый сплав ВТ18, используемый для изготовления, например, компрессоров авиадвигателей и других ответственных устойчиво работающих деталей при температурах до 600 °С [5]. Поверхностное упрочнение значительно повышает его эксплуатационные характеристики, жаростойкость, износостойкость. В связи с этим в нами проведено исследование процесса формирования упрочнённого слоя при ЭИЛ титанового сплава ВТ18 никелем, образующими с титаном жаростойкие интерметаллиды. Материалом катода служил сплав ВТ18, в состав которого входит ~ 7,2-8,2% Al, 0,2-1,0% Mo, 0,18 % Si, остальное Ti и незначительное количество технологических примесей. Рабочие поверхности электродов подвергались обработке алмазным кругом до шероховатости Ra 1,6 мкм.

ЭИЛ осуществляли на установке “ЭФИ-46А” на воздухе. В связи с тем, что высокая сплошность и низкая шероховатость достигается на режимах ЭИЛ малого теплового воздействия с критериями $R=33-86$ А/Дж (“критерий теплового воздействия”) и $E=0,03-0,12$ Дж (“энергетический критерий”): $I_{кз}=2,6-3,8$ А; $U=15-25$ В, для сравнения был выбран более режим повышенных тепловых воздействий: $I_{кз}=4-4,9$ А; $U=43-193$ В с целью обеспечения такими параметрами интенсивного массопереноса и большей толщины покрытия на подложке. Кроме того, для учёта влияния тепловой нагрузки на электроды критерий теплового воздействия “R” (А/Дж) и энергетического “E” (Дж) варьировались в зависимости от тока короткого замыкания и напряжения. Чем больше значение “R”, и меньше значение “E”, тем меньше влияние тепловых нагрузок на электроды [8]. При этом со снижением значений критерия теплового воздействия режимов обработки “R”, соответственно, повышением значений энергетического критерия “E”, эрозия анода повышается. Чем меньше R, тем больше влияние импульсных тепловых и механических нагрузок на электроды. При ЭИЛ с критерием повышенных тепловых воздействий $R<14-18$ А/Дж и энергетическом критерии $E^*0,2$ Дж, ($I_{кз}^*4$ А; $U_{кз}^*43$ В), масса катода при ЭИЛ до 6 мин возрастает, а затем уменьшается и после 12 мин становится даже меньше первоначальной, что свидетельствует о разрушении ЛС вследствие воздействия мощного импульсно-механического ударного контакта анода.

При ЭИЛ с критерием малых тепловых воздействий (низкие значения $E=0,03-0,12$ Дж и повышенные $R=33-86$ А/Дж) в поверхностных слоях электрода возникают сравнительно небольшие напряжения и перенос вещества осуществляется преимущественно в жидкой фазе. По этой причине суммарный привес катода непрерывно повышается с ростом времени обработки единицы обрабатываемой площади.

3.2.5. ЭИЛ сплавов ВТ5, ВТ3-1 никелем

В работе [27] в качестве материала анода, используемого для ЭИЛ титана, был также выбран никель. Рабочие электроды представляли собой бруски квадратного сечения (5x5x15 мм) или проволоку диаметром 1,5-2,5 мм. Для подложки использовались йодидный, технический титан марки ВТ1, а также титановые сплавы ВТ-5 и ВТ3-1. ЭИЛ выполнялось на промышленных установках ЭФИ-10М, ЭФИ-50 и ЭФИ-25 в среде аргона, гелия, воздуха и в вакууме. Электроду-инструменту сообщалась вибрация частотой 100 Гц или вращение вокруг горизонтальной оси (при использовании проволоки) со скоростью 100-1250 об/мин.

Было отмечено, что одним из факторов, влияющих на интенсивность переноса, является дополнительный нагрев контактных зон за счёт тока короткого замыкания при более длительном (чем при вибрации) контактировании анода с катодом.

При ЭИЛ никелем характеристики количественных зависимостей мало чем отличаются от результатов, полученных для алюминия, но структура слоёв, возникающих в процессе обработки, несколько иная (рис. 3.24). Так, при вибрирующем электроде на поверхности титана образуется единый слой (рис. 3.24, а) с микротвёрдостью 1200-1400, кг/мм², причём такая область существует и при энергиях разряда менее 4 Дж. Легирование никелем с помощью вращающегося анода приводит к возникновению двух-трёх зон, расположенных на подложке (рис. 3.24, б). Обычно непосредственно на титане или его сплаве появляется "белая зона" с высокой твёрдостью (1200-1400 кг/мм² при ЭИЛ чистого титана и 800-1000 кг/мм² при ЭИЛ сплавов титана), над которой располагается никель. В некоторых случаях между подложкой и "белой зоной" образуется промежуточный слой.

Чтобы объяснить аномально высокую твёрдость в зоне обработки и различие в формировании слоёв при вращении и вибрации анода, были проведены исследования фазового состава поверхностных слоёв титана и его сплавов, подвергнутых ЭИЛ. Дифрактограммы и рентгенограммы, снятые на отражение с образцов и с порошкового материала ЛС по стандартным методикам, не дали однозначного ответа.

Сложный фазовый состав характерен для поверхностных слоёв, легированных никелем.

При обработке на 5, 6 режимах уставки ЭФИ-10М как при вибрации, так и при вращении анода в обработанных зонах обнаруживаются никелиды (Ti_2Ni , $TiNi$), Ni_3Ti , окислы (NiO), нитриды (TiN) и твёрдый раствор титана в никеле (последний характерен в основном для вращающегося анода).

Отметим некоторые особенности влияния межэлектродной среды на процесс ЭИЛ Ti и его сплавов. Известно [10], что наиболее благоприятной для формирования слоя при ЭИЛ является восстановительная или инертная среда. В эксперименте слои, полученные в среде аргона и гелия при прочих равных условиях, были лучшего качества (меньше микротрещин, пор, лучше сплошность), чем на воздухе. Наиболее интенсивно происходит перенос материала анода на катод в аргоне, в среде гелия привес катода меньше. Сравнивая результаты экспериментов при ЭИЛ в аргоне и гелии, можно сделать вывод, что на процесс переноса существенное влияние оказывают физико-химические и термодинамические свойства этих газов. Полученные результаты позволили заключить, что на процесс ЭИЛ титана и его сплавов никелем помимо энергии разряда существенное влияние оказывают вид движения обрабатываемого электрода и межэлектродная среда. Наиболее интенсивно происходит процесс переноса материала анода на катод при вращении легирующего электрода в среде аргона. Структура формируемых слоёв также связана со средой и видом движения электрода.

3.3. ЭИЛ титана металлами Zr, Ta, Nb, Cr, W, Co, Fe, Pb, Ag, Pd, Pt

3.3.1. ЭИЛ сплава VT20 металлами Zr, Ta, Cr, Nb, Al

В проведённых нами исследованиях при ЭИЛ Ti -сплавов анодными электродами Zr, Ta, Cr, Al, Nb [28] определялось изменение массы катода (VT-20) и эрозия анодов отдельного времени легирования. Металлографический анализ легированных слоёв проводился на микроскопе ММР-2Р, дюриметрический – на микротвёрдомере ПМТ-3 с нагрузкой 50, 100 Н с использованием стандартных шлифов. Размер и форму частиц продуктов эрозии осуществляли с помощью микроскопа МБС-9. Распределение химических элементов в легированном слое изучали с помощью микроанализатора "МАР-3" с ускоряющим напряжением 25 кВ с использованием кристалл-анализаторов LiF, PET и диаметром зонда менее 5 мкм, рентгенофазовый состав покрытий изучался с помощью дифрактометра "Дрон-3М" в $CoK\alpha$, излучении со скоростью съёмки два градуса в минуту.

Эффективность процесса ЭИЛ рассчитывалась по формуле $\eta = \Sigma \Delta_k t_i K^{np}$, где t_i – порог хрупкого разрушения ЛС, определяемый удельным временем обработки, при котором впервые фиксируется отрицательный удельный привес катода Δ_k . K – средний коэффициент переноса, равный отношению Δ_n / Δ_a , % (Δ_n – эрозия анода за каждую минуту легирования), K^{np} – коэффициент упрочнения равный $K^{np} = H_{\mu}^{ЛС} / H_{\mu}^{осп}$, где H_{μ} – микротвёрдость легированного слоя и основы, соответственно. При ЭИЛ эффективность процесса зависит от объёма, гранулометрического и фазового состава материала, выброшенного из эрозионной лунки анода под воздействием электрического разряда и перенесенного далее на поверхность обрабатываемой детали – катода. Очевидно, что величина этого объёма будет зависеть при прочих равных условиях от эрозионных свойств электродных материалов. Поэтому эрозия является одной из важнейших характеристик материала легирующего электрода (анода), ответственных за формирование ЛС.

В литературе имеется ограниченное количество систематических сведений о влиянии физико-химических свойств материала электрода на его эрозию при ЭИЛ в различных межэлектродных средах и при разных режимах обработки. В этом отношении представляет интерес исследование эрозии "модельных" объектов – переходных металлов и тугоплавких соединений, которое позволит глубже понять закономерность эрозии наиболее широко используемых в практике ЭИЛ электродных материалов. Кроме того, переходные металлы представляют и самостоятельный интерес как материалы легирующих электродов.

Для установления общих закономерностей, определения взаимосвязей физико-химические свойства материала подложки – физико-химические свойства изменённого поверхностного слоя исследовали кинетику процесса ЭИЛ, включающую временные зависимости суммарных и удельных эрозий анода $\Sigma \Delta_a$; Δ_a и привеса катода $\Sigma \Delta_k$; Δ_k . На рис. 3.25 представлены удельные и суммарные эрозии анода и катода в зависимости от времени обработки.

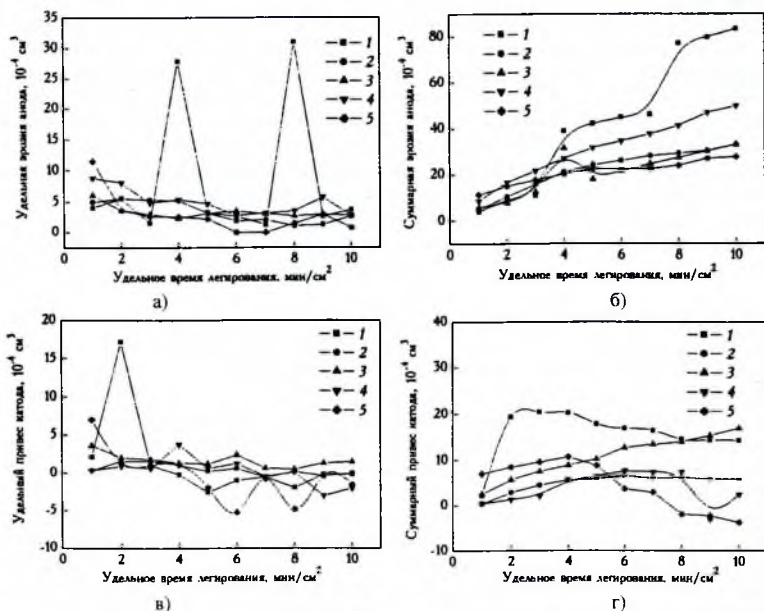


Рис. 3.25. Полученные зависимости при ЭИЛ ВТ20 электродами Zr (1), Ta (2), Cr (3), Al (4), Nb (5) от времени обработки: а) удельной эрозии анода; б) суммарной эрозии; в) удельного привеса катода; г) суммарного привеса катода

Во всех случаях легирования электродными материалами на основе твёрдых сплавов наблюдается линейная зависимость суммарного привеса катода и суммарной эрозии анода, а в случае легирования чистыми металлами нелинейная зависимость.

Из графиков видно, при ЭИЛ сплава ВТ20 металлами не соблюдается критерий эрозионной стойкости Палатника [29]. У наименее эрозионностойкого из исследуемых металлов циркония порог хрупкого разрушения наступает на 4-й минуте легирования, что можно объяснить его большой активностью по отношению к кислороду. Из графиков также видно, что порог хрупкого разрушения за время легирования 10 мин/см² не достигнут стандартными твёрдыми сплавами марок ВК и новыми электродными материалами на их основе, исключение составляет сплав Т30К4, что объясняется содержанием 30% карбида титана, который хрупко разрушается в процессе ЭИЛ. Металлы имеют порог хрупкого разрушения ЛС от 1 до 7 мин/см², исключение составляет ниобий, у которого порог хрупкого разрушения за время легирования 10 мин/см² не достигнут.

В табл. 3.6 приведены параметры процесса ЭИЛ сплава ВТ20 исследуемыми электродными материалами. Из данных таблицы видно, что порог хрупкого разрушения за время легирования 10 мин/см² не достигнут стандартными твёрдыми сплавами марок ВК и новыми электродными материалами на их основе, а также ниобием. Наибольший коэффициент переноса за время t_c у металлов циркония и ниобия (52 и 51%, соответственно).

Таблица 3.6. Параметры процесса ЭИЛ сплава ВТ 20 на установке "Элитрон-22А" ($J=1,1,2$ А, $f=100$ Гц)

Материал электрода	$\Sigma \Delta_c, 10^{-4}$ см ³ за время t_c	$\Sigma \Delta_a, 10^{-4}$ см ³ за время t_c	t_c , мин	K^{cp} , мин ⁻¹	γ , 10 ⁻⁴ см ³ /мин
Al	22,59	8,90	5	0,39	27,80
Cr	37,80	7,42	7	0,19	18,85
Zr	39,07	20,31	4	0,52	67,17
Nb	33,14	16,57	> 10	0,51	212,11
Ta	28,19	6,08	7	0,22	26,03

Наименьшая эффективность процесса ЭИЛ из исследуемых электродных материалов у Cr, Ta, Al и Zr, соответственно. У никеля порог хрупкого разрушения достигается на первой минуте, что хорошо коррелирует с данными по массопереносу.

В процессе ЭИЛ под влиянием термомеханического воздействия искрового разряда происходит эрозия материала анода в жидкой, твёрдой и паровой фазах и перенос продуктов эрозии на катод, на поверхности которого в результате микрометаллургических процессов образуется своеобразный композиционный материал. В его состав входят материалы обоих электродов, продукты их взаимодействия друг с другом и элементами межэлектродной среды. Главная задача при создании электродных материалов состоит в том, чтобы увеличить по возможности вклад жидкой фазы в эффект эрозии, так как реакционная способность жидкой фазы значительно выше, чем у твёрдой фазы. В связи с этим исследовались продукты эрозии, полученные в процессе ЭИЛ титанового сплава ВТ20.

Согласно основным положениям, по анализу литературы [30-33], продукты эрозии, образуемые при электронном разряде шарообразной или близкой к ней форме, образуются из жидкой фазы, тогда как частицы неправильной формы с рваными краями являются результатом хрупкого разрушения материала анода. Содержание частиц твёрдой фазы, достигающее 50-60 %, ухудшает формирование ЛС. Что касается размеров частиц, то чем меньше продукты эрозии анода, тем прочнее их сцепление с подложкой, тем плотнее ЛС, тем выше твёрдость слоя.

Соотношение жидкой и твёрдой фаз продуктов эрозии, а также гранулометрический состав приведены в табл. 3.7.

Данные табл. 3.7 свидетельствуют о том, что большинство из исследуемых материалов эродируют с присутствием большого количества (> 65%) твёрдофазной составляющей. Исключение составляет новый электродный материал с самофлюсующейся добавкой. При "чистовом" ЭИЛ, характеризующимся большой энергией в импульсе, способствующей хрупкому разрушению, состав продуктов эрозии металлов смещается в сторону крупнодисперсной фракции (средний размер частиц 35-750 мкм). Средний диаметр сферических частиц не превышает 85 мкм. Исключение составляют продукты эрозии тантала. Твёрдофазная составляющая наиболее высокая у циркония (99%), что объясняется высокой растворимостью в нём кислорода. Таким образом, большинство из исследуемых металлов и сплавов под действием импульсных нагрузок подвержено хрупкому разрушению и требует комплекса мероприятий по защите металлов от образования оксидных фаз.

Таблица 3.7. Гранулометрический состав продуктов эрозии металлов при ЭИЛ сплава ВТ20 ("Элитрон-22А", J=1,0-1.2 А)

Материал анода	Твёрдая фаза		Жидкая фаза	
	Содержани е, %	Размер, мкм	Содержани е, %	Размер, мкм
Al	94	50-250/100	6	25-75/50
V	90	25-875/100	10	25-100/25
Cr	97	25-500/100	3	25-125/25
Fe	86	50-750/150-200	14	25-100/25
Ni	93	50-1000/50	17	15-150/25
Zr	99	25-1000/100	1	25-100/50
Nb	97	25-1000/100	3	25-50/25
Ta	97	25-500/25	3	25-350/75

*Примечание. В знаменателе – преобладающий размер частиц ($\geq 50\%$).

Исследовали влияние физико-химических свойств электродных материалов на характеристики легированных слоёв (табл. 3.8).

Таблица 3.8. Характеристики покрытий ЭИЛ титанового сплава ВТ20 ("Элитрон-22А", J= 1,2 А, H_v основы - 3,67 ГПа)

нод	Сплошность ЛС, %	Толщина ЛС, мкм	H_v ЛС при P=0,49 Н, ГПа	$K_{np} = H_v^{ЛС} / H_v^{осн}$	Примечания
C	54	6-30; ср. 21±6	4,12-7,97	1,65	
Al	88	17-49; ср. 34±14	Верхняя часть: 3,54-4,2; Нетравящаяся часть: 5,25-7,97	1,60	
Cr	78	28-92; ср. 49±25	6,81-8,45	1,91	Обратная эрозия
Ni	64	21-52; ср. 39±11	7,17-10,79	2,45	Обратная эрозия
Zr	32	3-20; ср. 14±6	5,25-6,45	1,59	
Nb	82	17-70; ср. 44±21	7,65-10,79	2,51	Глубокие кратеры в слое (до основы). Сильное перемешивание
Ta	78	14-70; ср. 36±16	8,93-11,45	2,78	Глубокие и широкие кратеры
NiAl	74	7-39; ср. 23±3	8,45	2,3	В слое раковины, кратеры

*Примечание. P = 0,20 Н, где P - нагрузка на индентор, Н.

Минимальная сплошность покрытий получена при ЭИЛ ВТ20 цирконием (32%), что можно объяснить его большой активностью и максимальным содержанием (99%) твёрдофазной составляющей в продуктах эрозии, которые плохо закрепляются на подложке при электронском легировании, что подтверждается данными РФА (на поверхности ЛС состоит из оксида циркония). Максимальная толщина ЛС получена электродом на основе

карбида вольфрама с самофлюсующейся добавкой, что хорошо коррелирует с данными кинетики массопереноса.

Таким образом, на заданных режимах электронискровое легирование переходными металлами нецелесообразно в связи с небольшой эффективностью процесса. Для возможного использования чистых металлов необходимо применение "грубого" ЭИЛ ($J_{\text{ка}} > 5 \text{ А}$), применения инертной среды, или создания композиционных материалов на основе металлов с пластифицирующими добавками.

3.3.2. ЭИЛ сплавов ВТ1, ВТ3-1 металлами Zr и Al

В работе [34] покрытия при ЭИЛ Ti-сплава ВТ1 Al, Zr были получены с помощью установки "Элитрон-22А" при следующих технологических параметрах: средний ток разрядов $I = 0,8...1,5 \text{ А}$; напряжение холостого хода $U_{\text{хх}} = 70...80 \text{ В}$; ёмкость разрядного конденсатора $C = 360 \text{ мкФ}$; энергия импульса $E = 1,0...1,4 \text{ Дж}$; частота следования импульсов $f = 100 \text{ Гц}$; время электронискровой обработки 3 мин/см^2 . Подложкой (катодом) служили пластины из титанового сплава ВТ3-1. В качестве легирующих электродов использовали чистые металлы Al и Zr.

Выбор легирующих материалов обусловлен следующим. Алюминий повышает сопротивление ползучести и жаропрочность титанового сплава. Цирконий при легировании титана не изменяет температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, однако положительно влияет на механические свойства и жаропрочность, повышает предел текучести.

Металлографический анализ шлифов легированных слоёв проводили на микроскопе ММР-2Р, дюрю-метрический – на микротвёрдомере ПМТ-3М с нагрузкой 50 Н. Коэффициент упрочнения $K_{\text{упр}}$ определяли по отношению микротвёрдости легированного слоя к микротвёрдости материала подложки $K_{\text{упр}} = H_{\mu}^{\text{лс}}/H_{\mu}^{\text{с}}$. Фазовый состав покрытий исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для расшифровки дифрактограмм использовали программное обеспечение PD Win.

Шероховатость ЛС определяли профилометром мод. 296, соединённым с компьютером с помощью аналого-цифрового преобразователя. Ошибка измерения высоты неровностей составляла $\pm 0,2 \text{ мкм}$. Параметры шероховатости рассчитывали согласно ГОСТ 2789-73. Износостойкость образцов после ЭИЛ исследовали по схеме "вал-колодка" на машине трения МТ-22П при нагрузке 100 Н и скорости скольжения 1,5 м/мин в условиях трения без смазки. Материалом контртела служила закалённая сталь 40Х (58...60 HRC). Износ образцов по массе определяли через каждый километр пути трения.

Сплошность покрытия зависела от материала легирующего электрода, однако использование всех исследуемых металлов и сплавов привело к упрочнению поверхности ВТ3-1 (табл. 3.9). В свою очередь повышение прочности поверхностных слоёв титанового сплава увеличило его износостойкость.

Таблица 3.9. Характеристики модифицированного методом ЭИЛ поверхностного слоя на сплаве ВТ3-1

Материал анода	Сплошность, %	Толщина слоя, мкм	Микротвёрдость, ГПа
Al	98	8...28	3,41...3,54
Zr	63	4...16	4,49...5,88
Примечание: микротвёрдость сплава ВТ3-1 при нагрузке 50 Н составляет 2,6 ГПа			

Исследования параметров шероховатости поверхности показали, что высота неровностей лежит в пределах 14...22 мкм. В табл. 3.10 представлены значения среднего арифметического отклонения профиля R_a ; наибольшей высоты профиля R_{max} ; высоты неровностей профиля по десяти точкам R_z . Более гладкая поверхность наблюдается у электронискрового покрытия алюминия.

Таблица 3.10. Характеристики шероховатости модифицированного поверхностного слоя ВТЗ-1

Материал анода	R_a , мкм	R_{max} , мкм	R_z , мкм
Al	3,9	13,2	10,1
Zr	5,2	17,1	13,7

При выборе режима обработки и материала электродов стремятся увеличить количество жидкофазной составляющей в продуктах эрозии. Согласно основным положениям теории электрической эрозии частицы, наблюдаемые после разряда и имеющие шарообразную или близкую к ней форму, образуются из жидкой фазы, тогда как частицы неправильной формы с рваными краями являются результатом хрупкого разрушения материала электродов [33]. Содержание частиц твёрдой фазы более 50...60 % ухудшает формирование ЛС. Более мелкие продукты эрозии анода прочнее сцепляются с подложкой, повышают сплошность и твёрдость покрытия. Для оптимального выбора легирующего материала при ЭИЛ титанового сплава ВТЗ-1 был проведён гранулометрический анализ продуктов эрозии, результаты которого представлены в табл. 3.11. Большинство исследуемых материалов эродируют в твёрдофазном состоянии (более 65 %).

Таблица 3.11. Гранулометрический состав продуктов эрозии электродов при ЭИЛ сплава ВТЗ-1

Материал анода	Твёрдая фаза				Жидкая фаза	
	Содержание, %	Размер частиц, мкм		Содержание, %	Размер частиц, мкм	
		диапазон	преобладающий		диапазон	преобладающий
Al	95	50...250	100	5	25...75	50
Zr	99	25...1000	100	1	25...100	50

Преобладает крупнодисперсная фракция. Средний размер частиц составляет 50...100 мкм, а средний диаметр сферических частиц не превышает 50 мкм. Твёрдофазная составляющая наиболее высокая у циркония (99 %), что объясняется его интенсивным окислением в условиях электронского воздействия. Таким образом, большинство исследуемых металлов и сплавов под действием импульсных нагрузок подвержено хрупкому разрушению и требует комплекса мероприятий по защите металлов от образования оксидных фаз.

Результаты исследования показали, что физико-механические свойства значительно зависят от материала легирующего электрода.

Алюминий. Рентгенофазовый анализ показал, что в случае электронской обработки алюминием титанового сплава ВТЗ-1 в его поверхностных слоях помимо линий Al наблюдаются интерметаллиды Al_3Ti (наибольшая интенсивность линий) и Al_5Ti_2 . Также различимы слабые рефлексы оксида Al_2O_3 , что объясняется взаимодействием Al с кислородом окружающей воздушной среды: ЭИЛ алюминием приводит к небольшому упрочняющему эффекту по сравнению с другими материалами.

Цирконий. Покрытие на титановом сплаве состоит в основном из высокотемпературной кубической фазы оксида циркония ZrO_2 , что объясняется интенсивным окислением легирующего металла при ЭИЛ. Хотя цирконий образует с титаном непрерывный ряд твёрдых растворов на основе α , β -титана, однако на рентгенограммах линии твёрдого раствора не наблюдаются. Для покрытия характерна невысокая сплошность (63 %), что объясняется хрупким разрушением слоя и подтверждается большим содержанием (99 %) твёрдофазной составляющей в продуктах эрозии. Твёрдые частицы, возникающие в результате окисления циркония при высоких температурах, плохо закрепляются на подложке. Легирование цирконием приводит к повышению микротвёрдости поверхностного слоя титанового сплава примерно в 2 раза.

По данным рентгенофазового анализа видно, что материал электрода в основном переносится без изменения фазового состава.

Таким образом, проведённые исследования показали, что электроискровое легирование титанового сплава ВТЗ-1 материалами Al и Zr приводит к повышению износостойкости его поверхностного слоя.

3.3.3. Характеристика процесса трения сплава ОТ4 при ЭИЛ Co, Cr, Al, Ag, Ni

В работе [35] были изучены характеристики трения ЭИЛ-покрытий ЭИЛ/Ti титана ОТ4 переходными металлами (Co, Cr, Al, Ag, Ni) и сплавом нихром марки Х20Н80 на 5-6 режимах установки ЭФИ-10М. В качестве обрабатывающих электродов при вибрации анода использовали бруски из этих металлов размером 15x5x5 мм. Покрытия из алюминия и нихрома наносили с помощью вращающегося электрода-инструмента; при этом применяли проволоку соответствующих металлов \varnothing 0,8-1,0 мм и длиной 80 мм.

Исследование структуры образцов, обработанных электроискровым способом, показало, что в большинстве случаев на их поверхности формируется зона повышенной твёрдости толщиной 30-60 и более мкм, превышающая твёрдость подложки и наносимых материалов в 3-5 раз (рис. 3.26,а).

При легировании вращающимся электродом характер формирования поверхностного слоя на сплаве ОТ4 отличается от обработки вибрирующим электродом тем, что после образования зоны высокой твёрдости начинается процесс переноса материала обрабатывающего электрода в чистом виде (рис. 3.26). Эта особенность при прочих равных условиях позволяет увеличить толщину при данном способе обработки и создать слоистую структуру покрытия.

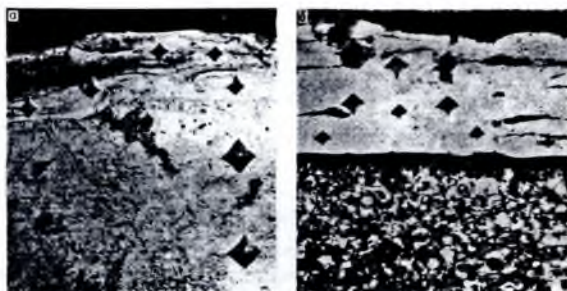


Рис. 3.26. Микроструктура образцов сплава ОТ4, легированных: а) кобальтом при вибрирующем электроде; б) нихромом при вращающемся электроде (5 режим ЭФИ-10М)

Рентгенографический и микрорентгеноспектральный анализы поверхностных слоёв после ЭИЛ показали, что в зоне обработки образуется большинство фаз, соответствующих диаграмме состояния системы обрабатывающего электрода и подложки (табл. 3.12).

Таблица 3.12. Состав поверхностного слоя после ЭИЛ

Материал обрабатывающего электрода	Фазовый состав поверхностного слоя
Co	Ti ₂ Co, Co
Cr	TiCr ₂ , Cr, Cr ₂ O ₃
Al	TiAl ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Ag	Смесь фаз Ti - Ag
Ni	Ti ₂ Ni, TiNi, Ni ₃ Ti, NiO и твёрдый раствор Ni в Ti

Испытания на трение и износ проведены по схеме торцевого трения образцов с формой втулок наружным диаметром 15 мм и внутренним 8 мм, в вакууме 10⁻⁵ мм рт. ст. в диапазоне

температур 20-700°C и при комнатной температуре на воздухе на установке, описанной в [36].

При испытании покрытий на воздухе средняя скорость скольжения была 0,02 м/с, удельная нагрузка – от 10 до 40 кгс/см². В процессе опыта фиксировали температуру, измеряемую хромель-копелевой термопарой, установленной на 1 мм от поверхности трения. В качестве критерия износостойкости при всех испытаниях использовали скорость изнашивания, определяемую отношением величины линейного износа (мкм) к времени трения в данных условиях (ч). При проведении испытаний на воздухе осуществлялось трение покрытий по контртелу из карбида титана, полученному прессованием образца из порошка карбида и последующего спекания. Пористость контртела 3%, микротвёрдость 3000 кгс/мм². Перед опытами поверхность контртела подвергалась шлифованию алмазным кругом до чистоты Ra 1,6 мкм, поверхность испытуемых покрытий не обрабатывали.

На рис. 3.27 приведена зависимость скорости изнашивания покрытий, полученных при электроискровом легировании сплаве ОТ4 металлами, а также (для сравнения) скорость изнашивания сплава ОТ4 от времени испытания. Как видно, из совокупности испытанных покрытий можно выделить группу покрытий, полученных при легировании Co, Ag, Cr, показавших, по сравнению со сплавом ОТ4, значительно более низкую (приблизительно 25-30 раз) скорость изнашивания, особенно начиная с 1-1,5 часов трения, когда процесс приработки, связанный со снятием гребешков и отдельных микронеровностей, завершён.

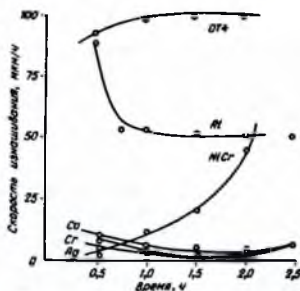


Рис. 3.27. Зависимость скорости изнашивания покрытия и сплава ОТ4 от времени испытания при трении на воздухе

При этом следует отметить незначительный износ контртела (табл. 3.13) и низкую температуру приповерхностного слоя (25-30 °С), свидетельствующие о незначительной или вообще отсутствующей пластической деформации и малом адгезионном взаимодействии карбида титана и рассматриваемых покрытий.

Таблица 3.13. Весовой износ (мг) контртела из карбида титана при трении в паре с различными покрытиями на сплаве ОТ4

Материал покрытия	Время трения, ч			
	0,5	1,0	1,5	2,0
Ag	0,1	0,5	0,7	1,0
Cr	0,2	0,5	0,6	0,6
Co	0,1	0,2	0,3	0,4
Al	1,6	14,6	20,4	23,5
Нихром	0,1	0,3	0,7	5,7
ОТ4	5,8	10,9	16,4	22,4

Вид поверхностей трения покрытий после испытаний (рис. 3.28,а) подтверждает высказанное.

Алюминиевое покрытие на сплаве ОТ4 обладает высокой склонностью к истиранию. В паре с этим покрытием интенсивно изнашивается контртело из карбида титана (табл. 3.13). В поверхностных слоях алюминиевого покрытия генерируется значительное количество тепла, несмотря на низкую скорость скольжения и высокую теплопроводность Al (221,5 Вт/м·град). Температура на расстоянии 1 мм от поверхности трения повышалась до 50 °С.

Эти данные и вид поверхности трения (рис. 3.28) свидетельствуют об интенсивной пластической деформации покрытия и адгезионном взаимодействии алюминиевого покрытия и карбида титана в зоне контакта. Это показывает нецелесообразность использования алюминия для защиты сплава титана от изнашивания.

У нихромового покрытия в начальный период испытаний скорость изнашивания близка к скорости износа Co, Ag, Cr-покрытий. Однако затем скорость изнашивания интенсивно увеличивается и приводит к удалению со сплава ОТ4 нихромового покрытия, о чём свидетельствуют данные измерения микротвёрдости поверхностей трения (табл. 3.14).

Таблица 3.14. Изменение микротвёрдости (кгс/мм²) поверхности трения покрытий в процессе испытаний

Время трения, ч	Материал легирующего электрода					
	Ag	Cr	Co	Al	Нихром	ОТ4
0	891	1000	530	595	468	285
0,5				775	511	
1,0		1030		750	450	
1,5	930	1040		452	420	
2,0		1030	550	430	300	

Можно полагать, что в этом случае, как и при трении алюминиевого покрытия, имеют место те же явления в контакте, приводящие к катастрофическому износу нихромового покрытия.

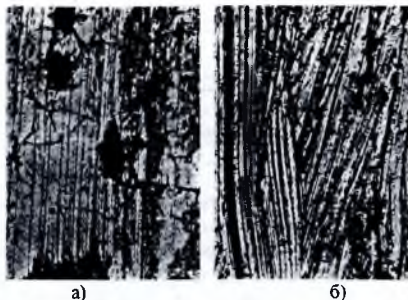


Рис. 3.28. Виды поверхностей образцов после трения, покрытых: а) Ag; б) Al. (200^x)

Результаты измерения коэффициента трения рассматриваемых покрытий представлены на рис. 3.29. Как и в случае стойкостных зависимостей, здесь имеют место две группы покрытий, резко различающихся по коэффициенту трения и характеру его изменения. Одна группа – сплав ОТ4, алюминиевое и нихромовое покрытия, другая – Ag, Co, Cr-покрытия. Последняя группа имеет коэффициент трения, не превышающий в широком диапазоне удельных нагрузок 0,2. Эта группа покрытий обладает значительной несущей способностью вплоть до нагрузок 30-35 кгс/см².

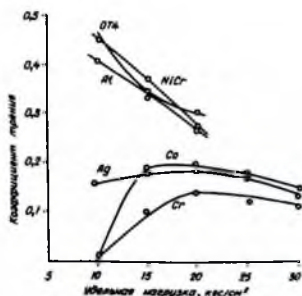


Рис. 3.29. Зависимость коэффициента трения покрытий и сплава ОТ4 от нагрузки при трении на воздухе

Измерение микротвёрдости поверхностей трения после испытания покрытий (табл. 3.14) показало отсутствие сколь-нибудь значительного упрочнения в процессе трения и изнашивания. Исключение составляют алюминиевые и никромовые покрытия, на которых в течение первого получаса наблюдается упрочнение материала поверхностных слоёв, а затем по мере изнашивания — разупрочнение, вызванное снятием покрытия и обнажения материала подложки — сплава ОТ4.

При трении в вакууме одноимённых образцов с покрытиями (удельная нагрузка 10 кгс/см², средняя скорость скольжения 0,01 м/с) коэффициент трения во всем диапазоне температур значительно ниже, чем у образцов без покрытий (рис. 3.30).

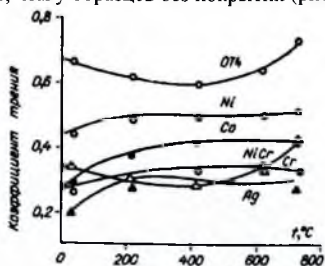


Рис. 3.30. Зависимость коэффициента трения покрытий и сплава ОТ4 от температуры при трении в вакууме

В ряде работ установлено, что при сухом трении гексагональные металлы имеют меньший коэффициент трения и износ, чем кубические, поскольку последние имеют большее число систем скольжения и более склонны к формоизменению и взаимной адгезии [37, 38]. Полученные результаты свидетельствуют, что коэффициент трения покрытий не зависит от типа кристаллической структуры материала легирующего электрода. Это связано с образованием при электроискровом легировании на поверхности сплава титана взаимных твёрдых растворов и интерметаллидов, определяющих поведение покрытий при трении. Значения коэффициента трения определяются природой образующихся при формировании покрытий фаз. Независимость характеристик трения покрытий от типа кристаллической решётки легирующего металла при всех температурах испытаний подтверждается опытами с кобальтовыми покрытиями. Известно, что при температуре -400°C кобальт претерпевает полиморфное превращение из ГПУ в ГЦК-структуру. При этих температурах при трении Co-Co всегда резко повышается коэффициент трения [37]. В наших опытах при нагреве образцов в интервале $200-700^{\circ}\text{C}$ коэффициент трения сплава упрочнённого Co практически не изменялся.

Наименьшую скорость износа в вакууме имеют покрытия, полученные при легировании поверхности титанового сплава Co, Cr и Ag (рис. 3.31). Полученные данные свидетельствуют о том, что не всегда большей твердости компонентов покрытия соответствует меньший коэффициент трения и износ.

При анализе полученных результатов следует учитывать факторы, влияющие на разрушение поверхностей трения. Износ покрытий происходит вследствие пластической деформации, а при комнатной температуре – и хрупкого разрушения материала в зоне контакта. Пластическая деформация приводит к образованию областей с критической плотностью дислокаций, служащих зародышами трещин, вызывающих разрушение материала [7]. Кроме этого, пластическая деформация способствует протеканию диффузии в зоне контакта и развитию адгезионных процессов. Таким образом, оптимальная износостойкая структура должна быть гетерогенной и состоять из сравнительно пластичной фазы, играющей роль демфера, и твердой составляющей, ограничивающей контактное взаимодействие и деформацию поверхностных слоёв. Чем выше температура трения, тем меньше должно быть содержание металлической фазы в зоне контакта.

При трении на воздухе приемлемы и чисто металлические материалы, так как в этих условиях существенную роль играют образующиеся окисные плёнки. Метод электроискрового легирования поверхности позволяет получать структуры требуемого типа. Полученные нами покрытия на сплаве ОТ4 являются гетерогенными и состоят из интерметаллидов, твердого раствора легирующего металла в титане и металлической фазы. Тот факт, что покрытия, полученные при легировании Co, Cr, Ag, предотвращают схватывание при трении в широком диапазоне температур, связан с незначительной деформацией поверхностного слоя и достаточной инертностью компонентов покрытия при контактном взаимодействии.

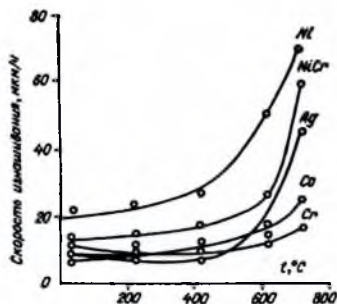


Рис. 3.31. Зависимость скорости изнашивания покрытий от температуры при трении в вакууме

В целом, полученные результаты свидетельствуют об эффективности электроискрового упрочнения кобальтом, хромом и серебром деталей узлов трения из сплавов титана, работающих как в вакууме, так и на воздухе.

Титан широко применяется как конструкционный материал в электрохимическом производстве, в частности, в производстве хлора электролизом растворов NaCl. Из него изготавливают трубопроводы для влажного хлора, крышки диафрагменных электролизеров, запорную арматуру, теплообменники и другое оборудование. Основными технологическими средами в хлорных производствах являются растворы хлористого натрия, хлорная вода и влажный хлор. Титан отличается высокой стойкостью в этих средах, однако при воздействии токов утечки, неизбежных в электрохимическом производстве, подвергается коррозии местного характера [39]. Разрушение титана при воздействии анодного тока утечки происходит после достижения потенциала питтингообразования. В присутствии хлоридов, в зависимости от температуры (до 100 °C), этот потенциал равен 6-15 В [40, 41].

Одним из возможных путей защиты титана от коррозионного разрушения под действием токов утечки является применение сплавов на основе титана, способных сохранять стойкость при воздействии анодных токов. Так, легирование титана вольфрамом и ванадием [42], а также никелем [43, 44] позволяет повысить величины токов, при которых на металле реализуются анодные процессы, не сопровождающиеся смещением его потенциала до значений потенциала питтингообразования. Однако величины токов, достигаемых на этих сплавах без их разрушения, недостаточно высоки – не выше $0,4 \text{ mA/cm}^2$. В ряде случаев в условиях эксплуатации имеют место намного более высокие значения плотности токов утечки.

3.3.4. Коррозионное и электрохимическое поведение титана после ЭИЛ Pb, W, Fe, Co, Ni

В работе [45] изучено коррозионное и электрохимическое поведение титана, поверхностные слои которого легированы металлами, способными повысить величину анодного тока на металле без развития на нём питтинговой коррозии. Для изменения физико-химических свойств поверхности титана использовали ЭИЛ, позволяющее получать различные сочетания сплавов в ЛС [46] и быстро оценивать влияние легирующих добавок на анодное поведение титана. С помощью указанного метода поверхность образцов титана легировалась свинцом, вольфрамом, железом, кобальтом и никелем. Образцы имели форму лопаток, вырезанных из листов толщиной 1-2 мм с площадью рабочей поверхности $\sim 8 \text{ cm}^2$. Покрытие наносилось на всю рабочую поверхность образцов, включая боковые грани, с помощью вибрирующего и вращающегося электродов-инструментов на установках ЭФИ-46 и ЭФИ-23. При использовании вращающихся электродов-инструментов в качестве анода применялась никелевая проволока $\varnothing 1 \text{ мм}$.

Исследования каждого образца включали три последовательных этапа: 1) определение характера изменения потенциала в растворах без наложения внешнего тока; 2) снятие потенциодинамических поляризационных кривых со скоростью $0,72 \text{ В/ч}$; 3) определение характера изменения потенциала в условиях поляризации в гальваностатическом режиме при плотностях тока 10 и 20 mA/cm^2 . Продолжительность опытов составляла на первом этапе 5 часов, третьем – 5-25 часов. При испытаниях в гальваностатическом режиме в течение 25 часов опыты прерывали на ночное время после каждых 5 часов поляризации.

Использовался раствор 1 г/л NaCl при 90°C . Часть опытов на образцах с покрытием Ti-Ni проведена в растворе 300 г/л NaCl. За час до начала опыта и в процессе его проведения растворы насыщали хлором путем барботирования через раствор. Электродные потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода и пересчитывали по шкале нормального водородного электрода.

Электродный потенциал образцов с покрытием Ti-Pb и Ti-W мало изменяется за 5 часов испытаний, оставаясь отрицательной нуля (табл. 3.15). Это может быть связано с активным растворением компонентов покрытий, поскольку за 5 часов испытаний имеют место заметные весовые потери образцов.

Потенциалы образцов с покрытиями Ti-Fe, Ti-Co и Ti-Ni смещаются в положительную сторону, причем потенциал образца Ti-Ni не стабилизируется за 5 часов испытаний. Это объясняется высоким окислительно-восстановительным потенциалом раствора, содержащего растворенный хлор, и указывает на возможность самопассивации компонентов покрытий. На всех трех типах образцов за 5 часов испытаний отмечаются заметные весовые потери. Их можно объяснить растворением металлов покрытия, не вступивших в соединение с титаном, так как эти металлы (Fe, Co, Ni) не обладают стойкостью в растворах хлоридов, насыщенного хлором [47]. Кроме того, возможно растворение нестойких соединений этих металлов с титаном в процессе растворения отдельных компонентов покрытия.

Таблица 3.15. Электродные потенциалы и весовые потери образцов в растворе 1 г/л NaCl, насыщенном хлором

Тип покрытия	Электродный потенциал без поляризации внешним током		Весовые потери, мг		
	Начальный	Конечный	После испытаний без поляризации внешним током	После снятия потенциодинамической кривой	
				Первичные испытания	Повторные испытания
Ti-Pb	-0,24	-0,22	9,1	19,9	-
Ti-W	-0,50	-0,42	1,9	0,5	0,6
Ti-Fe	-0,30	-0,15	1,2	10,9	0,4
Ti-Co	-0,10	1,04	2,2	10,9	0,2
Ti-Ni	-0,10	0,65	10,2	19,2	0,3

Как видно из рис. 3.32,а, поляризационная кривая 1 на образце с покрытием Ti-W характеризуется большим наклоном. Это может быть связано с высоким омическим сопротивлением окисной пленки покрытия, так как в процессе поляризации возрастает выходное напряжение потенциостата. При потенциале 3 В плотность анодного тока на покрытии Ti-W 0,5 мА/см², т. е. соизмерима с плотностью тока на титане без покрытия (кривая 5). Из сравнения поляризационных характеристик покрытий видно, что наиболее высокую эффективность в области потенциалов выделения хлора и кислорода имеют покрытия Ti-Co и Ti-Ni (кривые 3 и 4). Наклон поляризационной кривой в тафелевской области потенциалов положительнее 1,4 В на покрытии Ti-Ni составляет 170-180 мВ. Интенсивный рост тока на покрытии Ti-Co отмечается при потенциалах положительнее 1,2 В. Очевидно, перенапряжение выделения кислорода на нём ниже, чем на Ti-Ni. Однако по мере увеличения потенциала поляризуемость покрытия Ti-Co резко возрастает. Это может указывать на торможение выделения кислорода на покрытии при увеличении концентрации ионов хлора.

На покрытии Ti-Ni не наблюдается увеличения наклона поляризационной кривой вплоть до потенциала 2 В. Возможно, что на этом покрытии происходит совместное выделение кислорода и хлора при преимущественном выделении кислорода. Это подтверждает сравнение ветвей поляризационных кривых, полученных на покрытии Ti-Ni в растворах 1 и 300 г/л NaCl (рис. 3.32,б). В тафелевской области в интервале потенциалов 1,4-2,0 В наклон кривых одинаков, однако кривая, полученная в растворе 300 г/л, располагается на 50-60 мВ положительнее.

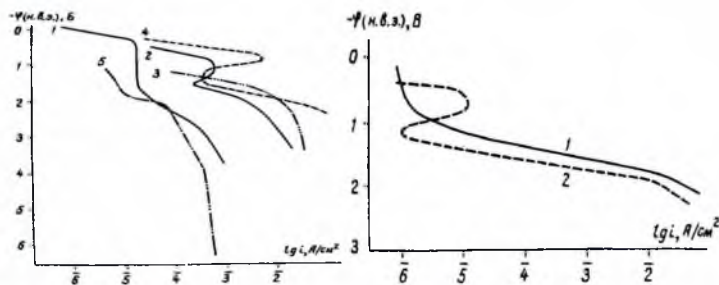


Рис. 3.32. а) Потенциодинамические анодные поляризационные кривые в растворе 1 г/л NaCl, насыщенном хлором, на титане с покрытиями: 1) Ti-W; 2) Ti-Fe; 3) Ti-Co; 4) Ti-Ni; 5) на нелегированном титане ВТ1-0. Кривые сняты после испытания образцов в том же растворе без наложения тока; б) Потенциодинамические кривые в растворах, насыщенных хлором: 1) 1 г/л NaCl (повторная кривая); 2) 300 г/л NaCl

Из сравнения кривых для нелегированного титана и покрытия Ti-Ni (рис. 3.32,а, кривые 4 и 5) видно, что при потенциалах 1,8-2,2 В плотность анодного тока на покрытии на 2-3 порядка выше, чем на титане. Потенциал питтингообразования титана в этих условиях 6,4 В. При этом плотность тока на титане менее 1 мА/см², в то время как на покрытии при потенциале 2,2 В она близка к 100 мА/см². Это свидетельствует о возможности использования покрытия Ti-Ni, нанесённого методом ЭИЛ, в качестве эффективного анодного материала. На анодных поляризационных кривых, снятых на покрытии Ti-Ni в растворе 1 г/л NaCl, сразу после испытаний без наложения тока отмечается пик тока в интервале потенциалов 0,4-1,2 В. Он объясняется анодным растворением нестойких компонентов покрытия, оставшихся после испытаний, без наложения тока. На покрытии Ti-Fe также отмечается подобный пик.

Расчётное количество никеля, перешедшего в раствор за период прохождения пика, составляет 10-20 % от общих весовых потерь, полученных в результате снятия потенциодинамической поляризационной кривой (табл. 3.15). По-видимому, основная часть металла растворяется при более положительных потенциалах, при выделении хлора и кислорода. Кроме того, в условиях газообразования возможно выкрашивание подтравленных участков покрытия. Как видно из рис. 3.33, после повторного снятия поляризационной кривой пики тока исчезают. При повторном снятии потенциодинамической поляризационной кривой резко, почти на два порядка, снижаются весовые потери образцов с покрытиями Ti-Ni и Ti-Co.

Результаты испытаний в гальваностатическом режиме, приведённые на рис. 3.33, соответствуют рассмотренным выше. Потенциал нелегированного титана уже при плотности анодного тока 0,5 мА/см² в течение получаса смещается до потенциала питтингообразования и далее наблюдается интенсиная местная коррозия образца. Потенциалы образцов титана с покрытиями Ti-W и Ti-Pb при плотности тока 10 мА/см² также быстро смещаются до потенциалов соответственно 5,7 и 4,8 В (кривые 2 и 3), после чего покрытие разрушается. На покрытии Ti-Co (кривая 4), при плотности анодного тока 20 мА/см², потенциал смещается в положительную сторону, достигая за 5 часов высоких значений (более 3 В), и весовые потери за это время испытаний (после предшествовавшей поляризации в потенциодинамическом режиме) составляют 2 мг. Лучшие результаты получены при испытаниях образцов с покрытием Ti-Ni (кривая 5). Потенциал, равный 1,76 В, оставался в этом случае постоянным в течение 25 часов испытаний при плотности анодного тока 20 мА/см². Что наиболее важно, за этот период испытаний весовые потери (после предшествующей поляризации в потенциодинамическом режиме) составили всего 0,35 мг.

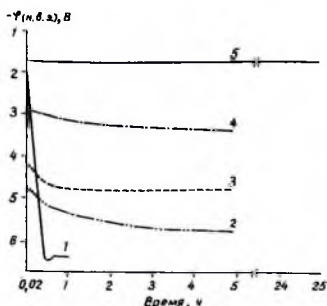


Рис. 3.33. Зависимость потенциал-время при гальваностатической поляризации в растворе 1 г/л NaCl, насыщенном хлором: 1) нелегированный титан ВТ 1-0; 2) Ti-W; 3) Ti-Pb; 4) Ti-Co; 5) Ti-Ni; i , мА/см²: 0,5 (1); 10 (2 и 3); 20 (4 и 5)

Эти результаты позволяют сделать вывод, что ЭИЛ-покрытие Ni/Ti характеризуется наряду с низким перенапряжением выделения хлора и кислорода (что определяет его эффективность как анодного материала) стойкостью при весьма высоких плотностях анодного тока.

Рентгеноструктурный анализ показал, что при ЭИЛ титана никелем [11] на его поверхности образуются интерметаллические соединения TiNi, TiNi₂, TiNi₃, смесь окислов титана и никеля, а также твёрдый раствор титана в никеле.

Таким образом, при электроискровом легировании в поверхностных слоях титана наблюдается широкая гамма физико-химических превращений, которые, очевидно, в совокупности и являются причиной того, что ЭИЛ-покрытия Ni/Ti приобретают свойства, делающие их перспективными в качестве анодного материала в хлорном производстве.

Поскольку состав и структура поверхности определяют сопротивление твёрдого тела внешним химическим и механическим воздействиям, с экономической и технологической точек зрения целесообразно легировать только рабочие, исполнительные поверхности деталей машин и аппаратов. Последнее обстоятельство стимулировало интерес к научным разработкам различных методов поверхностного легирования металлов и сплавов, в частности к ЭИЛ, разработанному Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко.

ЭИЛ обладает рядом преимуществ по сравнению с объёмным и другими методами поверхностного легирования. Он позволяет получать покрытия из любых токопроводящих металлов и сплавов, не требует предварительной тщательной подготовки поверхности. Важным преимуществом ЭИЛ является возможность производить обработку отдельных частей готовых конструкций, в т.ч. при отсутствии нагрева детали в процессе легирования. Под действием проходящего тока идёт дополнительная диффузия материала покрытия в глубь образца. Металлы механически и химически реагируют между собой с образованием твёрдого раствора и возможных интерметаллидов. Тем самым обеспечиваются хорошее сцепление поверхностного слоя с основой и внедрение материала покрытия на довольно большую величину без высокотемпературного отжига.

Известно, что при катодном легировании защитный эффект можно обеспечить и несплошным покрытием, так как он обусловлен электрохимическим механизмом [4]. Однако получить гладкие и сплошные покрытия методом ЭИЛ довольно сложно. Последнее обстоятельство существенно ограничивало использование метода ЭИЛ для получения коррозионно-стойких покрытий.

3.3.5. ЭИЛ титана палладием

В связи с этим [48] была изучена возможность использования метода ЭИЛ титана палладием для повышения его коррозионной стойкости в горячих растворах серной кислоты.

Титан обладает хорошими технологическими свойствами, повышенной прочностью, легко пассивируется во многих средах и, как правило, вследствие низких значений тока в пассивном состоянии имеет высокую коррозионную стойкость, отмечают исследователи. Кроме того, характеризуется низкими значениями тока пассивации и высокими положительными значениями потенциала питтингообразования. Однако нестойкость титана в растворах некоторых кислот существенно снижает область его применения в качестве конструкционного материала [49]. Кроме того, известно, что наиболее эффективными катодами являются металлы платиновой группы. В связи с чем в качестве катодной присадки был выбран палладий, так как он обладает высокой катодной эффективностью, дешевле других металлов платиновой группы, достаточно распространён.

ЭИЛ титана ВТ1-0 палладием выполнялся на промышленных установках типа «Элитрон» и «ЭФИ», разработанных ИПФ АН Молдовы. Для определения оптимальных условий ЭИЛ титана палладием изучали влияние параметров искрового разряда (режимов), удельного времени легирования, состава межэлектродной среды и способа сканирования электрода-инструмента на содержание палладия в легированном слое и скорость коррозии палладированного титана.

Для изучения динамики формирования поверхностных слоёв получена зависимость прироста массы катода (титанового образца) и убыли массы анода (палладия) от времени ЭИЛ для различных режимов обработки (рис. 3.34).

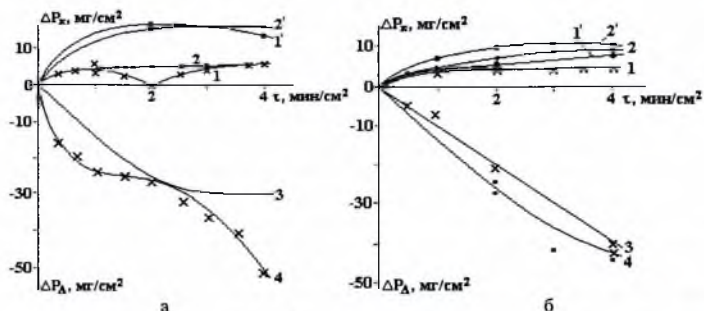


Рис. 3.34. Зависимость изменения массы титанового образца ΔP_k (кривые 1, 2), изменения содержания палладия в легированном слое ΔP_k (кривые 1', 2') и убыли массы палладиевого электрода ΔP_a (кривые 3, 4) от времени электроискрового легирования: а - в «мягких» режимах; б - в «жестких» режимах

Данные по приросту массы катода сравнивали с истинным содержанием палладия в легированном слое, которое определяли фотоколориметрическим анализом [50]. Палладий и титан-палладиевые фазы переводили в раствор методом анодной гальваностатической поляризации постоянным током в 10% соляной кислоте [51].

Коррозионные испытания проводили на цилиндрических образцах или образцах в форме параллелепипеда площадью 1-3 см² с резьбовым отверстием в торце для крепления металлического контакта, который изолировали от раствора посредством тефлоновой трубки и шайб. Опыты проводили в термостатированной трехэлектродной ячейке при 100 °С в атмосфере воздуха в 10, 20, 30 и 40 % растворах H₂SO₄. Объем раствора в ячейке – 100 мл. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода и пересчитывали по отношению к стандартному водородному электроду. Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата П-5827.

Фазовый состав палладиированного титана определяли на дифрактометре «Дрон-2». Распределение палладия по поверхности и по глубине исследовали с помощью рентгеноспектрального микроанализатора (РСМА) на приборе «Самбах».

Из графика (рис. 3.34,а, кривые 1', 2') видно, что при легировании в «мягких» режимах (энергия разряда 0,03 - 0,1 Дж) содержание Pd в поверхностном слое несколько выше (на 1,7-2,7 мг/см²), чем привес катода, и возрастает во времени от 3,4 до 11 мг/см². Потери палладиевого анода с увеличением времени обработки непрерывно возрастают, примерно линейно (рис. 3.34,а, кривые 3, 4). При легировании в «жестких» режимах (энергия разряда 0,1-6,4 Дж) содержание Pd в поверхностном слое меняется от 13,3 до 16,4 мг/см² (рис. 3.34,б, кривые 1', 2) оно выше, чем при искровой обработке в «мягких» режимах, и значительно превосходит привес катода (рис. 3.34,б, кривые 1, 2). Кривые эрозии палладиевого анода имеют нелинейный характер (рис. 3.34,б, кривые 3, 4).

С увеличением длительности легирования свыше 2 мин/см² в «мягких» режимах содержание Pd в легированном слое возрастает незначительно (от 5,6 до 8,6 мг/см²), а в «жестких» режимах снижается от 16,4 до 14,3 мг/см², в то время как общий расход палладиевого электрода непрерывно возрастает во времени.

Уменьшение привеса катода во времени может быть связано:

- 1) со значительным испарением и разбрызгиванием жидкой фазы материала;
- 2) с эрозией титановой подложки, возрастающей с увеличением энергии разряда;

3) с резким изменением свойств поверхностных слоёв катода вследствие образования в процессе ЭИЛ интерметаллидов, окислов, твёрдых растворов, структурных изменений, что приводит к изменению характера эрозии [52].

Рентгеновский фазовый анализ показал, что в состав поверхностных фаз палладированного титана входят Pd, интерметаллические соединения Ti и Pd различного состава (Ti_2Pd , Ti_2Pd_3 , Ti_3Pd_5 , $TiPd$, $TiPd_2$) Ti и его окислы (Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2) [53].

По данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), Pd-содержащие фазы и Pd распределяются по поверхности несплошным неоднородным слоем.

Микроструктурные исследования и данные РСМА поперечных шлифов показали (рис. 3.35), что при электроискровом палладиировании титана на его поверхности формируется белый слой, толщина которого меняется в среднем от 5 до 30 мкм и зависит от режима и удельного времени легирования. В состав белого слоя входят Pd, Ti, а также в незначительных количествах углерод, кислород и, очевидно, азот. Затем наблюдается переходная зона - подслоя (толщиной ~ 40 мкм) - область термического воздействия импульсных разрядов. Диффузионного проникновения Pd в эту область не происходит.

Результаты коррозионных и электрохимических испытаний в 10% серной кислоте при 100 °С показали, что независимо от параметров разряда и времени легирования все образцы в данных условиях находятся в пассивном состоянии. Их потенциалы коррозии изменяются от 0,2 до 0,77 В (табл. 3.16). Скорость коррозии снижается на 1-2 порядка и изменяется от 0,08 до 1,33 г/(м²·ч). Титан в данных условиях активно растворяется со скоростью 18,7 г/(м²·ч) при потенциале -0,56 В.

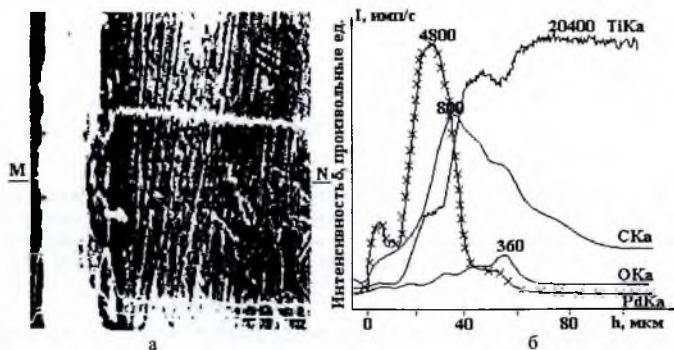


Рис. 3.35. а) Электронно-микроскопический снимок поперечного шлифа образца титана с электроискровым палладиевым покрытием 800 \times ; (б) изменение содержания палладия, титана, углерода по глубине образца (б). MN - линия сканирования

Таблица 3.16. Влияние режима (10 % H_2SO_4 , 100 °С) и удельного времени (10 ч) ЭИЛ титана палладием на содержание палладия в ЛС, его потенциал и скорость коррозии (режим установки для ЭИЛ: (м) – “мягкий”; (ж) – “жёсткий”)

№ Образца	Тип установки, режим легирования	Энергия разряда тах, Дж	Удельное время ЭИЛ, мин/см ²	Содержание Pd, мг/см ²	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Потенциал коррозии, В
1	Элитрон-10 (2, м)	0,10	0,5	3,4	0,08	0,51
2			1	6,4	0,24	0,44
3			2	11,3	0,34	0,42
4			3	11,0	0,18	0,41
5			4	10,1	0,47	0,40
6	Элитрон-14 (м)	0,03 - 0,05	2	5,6	0,19	0,44
7			4	8,6	0,54	0,38
8	Элитрон-14 (ж)	0,08 - 0,15	2	16,4	0,92	0,22

9			4	13,3	1,33	0,20
10	Элитрон-22 (ж)	0,42	2	15,1	0,52	0,38
11			4	15,6	0,63	0,38
12	ЭФИ-46А (1, м)	0,03	1-2	3,3	0,10	0,77
13	ЭФИ-46А (2, м)	0,09	1	4,7	0,11	0,67
14			2	6,4	0,17	0,44
15	ЭФИ-46А (4, ж)	0,84	0,3	2,7	0,85	0,30
16			1	6,7	0,40	0,42
17			2	8,9	0,52	0,42
18	ЭФИ-46А (6, ж)	6,4	1-2	-	0,59	0,38
Ti	-	-	-	-	18,70	-0,56
Pd	-	-	-	-	0,00	0,79

С увеличением концентрации кислоты до 40 % скорость коррозии возрастает до 2,6 г/(м²·ч), однако и в таких агрессивных условиях она почти на два порядка меньше, чем у Ti, у которого скорость коррозии составляет примерно 200 г/(м²·ч) (рис. 3.36).

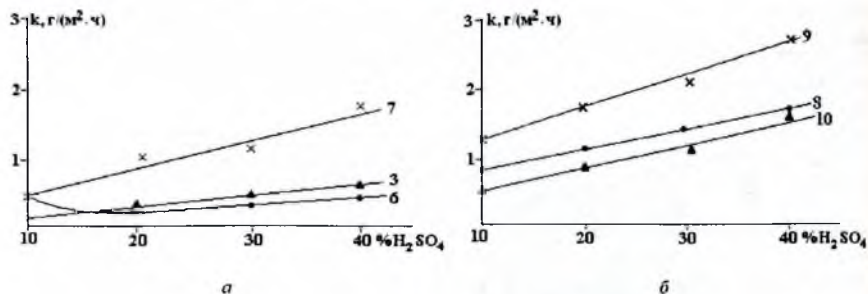


Рис. 3.36. Зависимость скорости коррозии титана с электроискровыми палладиевыми покрытиями от концентрации H₂SO₄ при 100 °С: а - палладирование в «мягких» режимах; б - палладирование в «жестких» режимах. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Кривые 3, 6, 8, 10 соответствуют удельному времени легирования 2 мин/см², кривые 7, 9 - 4 мин/см². Время испытаний - 5-10 ч

У образцов, легированных в «жестких» режимах, скорость коррозии выше, несмотря на высокое содержание Pd в легированном слое. В «жестких» режимах интенсивность массопереноса возрастает, однако качество сформированных слоёв при этом снижается вследствие появления пор, трещин, прожогов.

Увеличение длительности легирования от 2 до 4 мин/см² приводит к снижению коррозионной стойкости, особенно в случае легирования в «жестких» режимах. Это, вероятно, связано с разрушением образующегося в процессе легирования обогащённого Pd слоя Ti вследствие возрастания остаточных и термических напряжений выше предела прочности этого слоя в результате многократного воздействия электрических импульсов [52].

Длительные коррозионные испытания в 10% серной кислоте при 100° С показали, что наибольшим ресурсом защитного действия - 350 часов - обладали образцы, легированные в «мягких» режимах с удельным временем обработки 1-2 мин/см². Палладирование в «жестких» режимах и увеличение длительности обработки до 4 мин/см² приводит к снижению ресурса защиты до 260 часов.

Таким образом, благодаря высокой катодной эффективности электроискровых палладиевых покрытий, а именно Pd и интерметаллоидов, Ti находится в пассивном состоянии (его потенциалы 2-0,77 В). В то же время эта область является катодной для Pd, в данных условиях ионы палладия в раствор не переходят [54].

Было исследовано влияние состава межэлектродной среды (вакуума, аргона, воздуха) и способа перемещения электрода относительно легируемой поверхности (механизированного и ручного) на формирование покрытия и его коррозионную стойкость [55]. Продольную скорость перемещения образца относительно электрода-инструмента выбирали исходя из необходимого условия - получения равномерного слоя по всей обрабатываемой поверхности - каждый последующий разряд должен происходить после смещения оси образца на четверть диаметра катодной лунки. Число проходов электрода-инструмента равнялось 10.

Установлено, что при легировании механизированным способом в Ag и на воздухе у нанесенного слоя одинаковый фазовый состав (Pd, TiPd и Ti₃Pd₅), содержание Pd в легированном слое и привес образцов имеют близкие значения, почти одинакова эрозия анода (табл. 3.17).

У образцов, легированных в вакууме, фазовый состав более однороден (Ti₃Pd₅ и Ti), содержание Pd в 1,5 раза выше привеса образцов. Это связано, вероятно, с возрастанием эрозии Ti за счёт увеличения в вакууме скорости испарения металла с поверхности в зоне разряда. Кроме того, при уменьшении давления воздуха ухудшаются условия теплоотвода в окружающую среду, что способствует более длительному сохранению высоких температур в зоне разряда.

Наиболее обогащённые Pd покрытия, содержащие 8,13 мг/см² Pd, формируются при ЭИЛ в атмосфере Ag. Это, возможно, связано с отсутствием взаимодействия материалов электродов с компонентами среды, в частности с отсутствием окислительных процессов, а также с изменениями, исходящими в самом канале разряда. Вследствие низкой электропроводности Ag пробой межэлектродного промежутка может происходить на расстояниях, при которых перенос Pd на Ti возрастает.

Таблица 3.17. Влияние состава межэлектродной среды (атмосферы) и способа сканирования электрода на содержание палладия в ЛС, фазовый состав и скорость коррозии палладированного титана (время испытаний – 15 часов)

Способ сканирования	Состав среды	Δ_x катода, мг/см ²	Содержание Pd, мг/см ²	Эрозия анода, мг/см ²	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Рентгенофазовый анализ
Механизированный	Вакуум 0,013 МПа	3,63	6,06	7,89	0,06	Ti ₃ Pd ₅ , Ti
	Аргон 0,505 МПа	8,06	8,13	12,49	0,008	Pd, Ti ₃ Pd ₅ , TiPd, Ti
	Воздух	6,58	6,71	12,09	0,012	Pd, Ti ₃ Pd ₅ , TiPd, Ti, Ti ₃
Ручной	Воздух	3,88	3,40	8,00	0,1	Ti ₃ Pd ₅ , TiPd, Ti

У образцов, легированных на воздухе и в вакууме, содержание Pd составляло 6,71 и 6,06 мг/см² соответственно, но при этом эрозия анода в вакууме почти в 2 раза меньше.

У образцов, легированных на воздухе при ручном сканировании, содержание Pd, как правило, было почти в 2 раза ниже (3, 4 мг/см²), чем при механизированном проведении процесса. Это, по-видимому, связано с менее равномерным по сравнению с механизированным способом перемещения электрода-инструмента по легируемой поверхности, что приводит к неравномерному распределению легирующего компонента.

Длительные испытания показали, что образцы, легированные механизированным способом, начинали активироваться лишь через 960 часов испытаний, а легированные при ручном сканировании - через 260-350 часов.

Рентгенофазовый анализ показал, что в процессе коррозии происходит изменение фазового состава поверхностного слоя. Так, после 600 часов испытаний образца, легированного в Ag, на его поверхности были обнаружены более насыщенные палладием фазы (Pd, TiPd₂) по сравнению с зафиксированными в начале коррозионных испытаний (Pd и Ti₃Pd₅). Это свидетельствует о растворении в начале коррозионных испытаний менее насыщенных Pd фаз и накоплении на поверхности Ti дисперсного Pd и более обогащённых Pd фаз.

Таким образом, механизированное сканирование позволяет увеличить почти в 3 раза длительность нахождения Ti в пассивном состоянии по сравнению с ручным, что связано, по-видимому, с большим содержанием Pd в легированном слое и более равномерным его распределением. Легирование в атмосфере позволяет получать покрытия, наиболее обогащенные палладием и обладающие максимальной коррозионной стойкостью.

Ограниченность толщины легированного слоя (в среднем от 5 до 30 мкм) может приводить в агрессивных условиях к подтравливанию Pd и потере его контакта с титаном, что вызывает депассивацию и повышение скорости коррозии образцов.

Для внедрения Pd в Ti на большую глубину образцы палладированного Ti подвергали отжигу в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. при 1150°C в течение 30, 60 и 180 мин.

Рентгенофазовым анализом установлено, что на поверхности палладированного Ti после отжига присутствуют менее обогащенные палладием интерметаллиды Ti_2Pd и Ti [56].

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что распределение Pd по поверхности после отжига становилось более равномерным (рис. 3.37).

Содержание Pd в поверхностном слое снижалось (рис. 3.42). Так, после отжига в течение 30 минут интенсивность аналитической линии L_{α} Pd уменьшалась в 5 раз. Глубина проникновения Pd в глубь Ti после отжига возрастала. На неотожженных образцах она равнялась в среднем 5-30 мкм. После 30 минут отжига достигала 130-150 мкм, а после 60 минут - 180-200 мкм. У образцов после 3 часов отжига Pd был обнаружен на глубине ~ 750 мкм. Следует отметить, что отжиг сопровождается значительным ростом зерна титановой подложки, поэтому увеличивать время термообработки более чем на час не целесообразно. В процессе отжига Pd проникает в глубь Ti неравномерно, на рентгеноспектраграммах наблюдаются пики, соответствующие местным скоплениям Pd или интерметаллидов по границам зёрен или блоков в кристалле, поскольку границы зёрен, по-видимому, являются поставщиками вакансий, облегчающих диффузию.

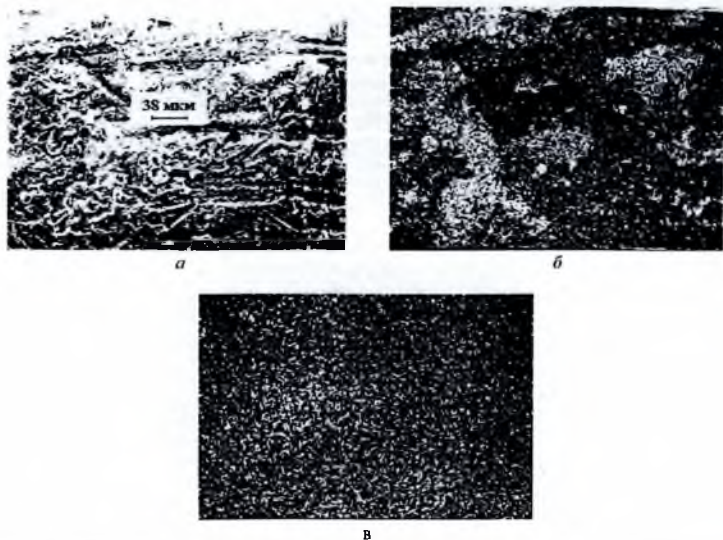


Рис. 3.37. Электронно-микроскопические снимки поверхности титана с ЭИЛ-палладиевым покрытием: а - общий вид, б, в - то же место в рентгеновских лучах палладия, а, б - до, в - после отжига

Скорость коррозии у образцов после отжига 10% H_2SO_4 при 100 °С в первые 5-10 часов испытаний снижалась в 2,5-3 раза по сравнению с не отожжёнными и равнялась 0,03-0,08 г/м²ч у образцов, легированных на «мягких» режимах, и 0,12-0,14 г/(м²ч) у легированных на «жёстких» режимах. У не отожжённых - 0,1-0,2 г/(м²ч) и 0,3-0,5 г/(м²ч). С увеличением длительности испытаний скорость коррозии возрастает, и к 700 часам она достигает 1,3 г/(м²ч), однако и в этом случае скорость коррозии остаётся более чем на порядок ниже, чем у Тi без покрытия. Активация образцов происходит после 980 часов коррозии, тогда как у отожжённых палладированный титан активировался уже через 250-350 часов испытаний. Увеличение скорости коррозии в процессе длительных коррозионных испытаний, возможно, связано с образованием в процессе отжига протяжённого по глубине диффузионного профиля с непрерывно падающей концентрацией Pd.

В начале коррозионных испытаний ионы Тi переходят в раствор из более обогащённых палладием и более коррозионно-стойких фаз. По мере растворения этих фаз с увеличением длительности нахождения образцов в коррозионном растворе переход ионов Тi будет происходить из всё менее обогащённых палладием и соответственно менее коррозионно-стойких фаз, пока концентрация Pd будет достаточной для поддержания пассивного состояния.

Было исследовано влияние химико-термической обработки путём анодного нагрева в электролитной плазме (АНЭП) на коррозионные свойства палладированного Тi. В качестве электролита при АНЭП использовали раствор, состоящий из 15 % NH_4Cl и 10 % $(CH_3)_2CO$. АНЭП даёт возможность существенно сократить (до нескольких минут) время термической обработки по сравнению с диффузионным отжигом.

Рентгеновский фазовый анализ и данные РСМА поверхности и поперечных шлифов показали, что при АНЭП палладированного Тi на его поверхности образуются сложные по составу покрытия, содержащие Pd, интерметаллиды различного состава (Ti_2Pd , Ti_2Pd_3 , $TiPd_2$), карбиды и оксикарбиды титана (TiC_xO_y). Распределение Pd по поверхности после электролитно-плазменной обработки не становится равномерным. Изучение распределения элементов по глубине образцов показало, что в процессе анодного нагрева не происходит формирования профиля Pd, подобного диффузионному (рис. 3.38). Покрытия чётко отделены от основы.

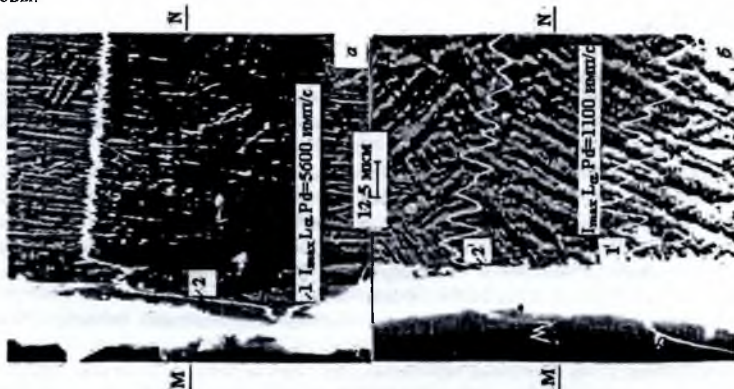


Рис. 3.38. Изменение содержания палладия (1, 1') и титана (2, 2') по глубине образца; а, б - до, б - после отжига. MN - линия сканирования

На чистом титане в результате обработки формируется сплошной, довольно равномерный по толщине, светлый, не травящийся собственно оксикарбидный слой толщиной ~ 3 мкм (рис. 3.39,а). На образце обработанного в плазме палладированного Тi покрытие неоднородно по составу и неодинаково по толщине (рис. 3.39,б). В его состав

входят Pd-содержащие фазы и оксикарибиды [57]. Роста зерна титановой подложки в процессе химико-термической обработки не происходит.

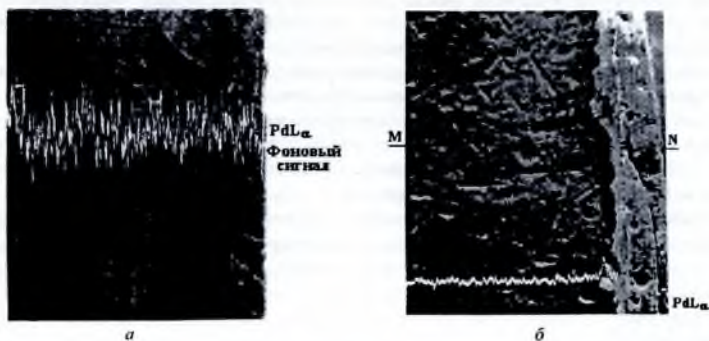


Рис. 3.39. Электронно-микроскопические снимки поперечных шлифов образцов титана (а) и палладированного титана (б), подвергнутых анодному нагреву в электролитной плазме (160 В, 3 мин, охлаждение на воздухе). Увеличение 1000. MN- линия сканирования

После химико-термической обработки палладированного титана содержание Pd уменьшается в ЛС ~ на 2,5 мг/см² и составляет, в зависимости от режима искровой обработки, 4,05-6,37 мг/см². Наблюдается также снижение шероховатости образцов за счёт анодного растворения поверхностного слоя. Оба фактора связаны, по-видимому, со специфической эрозией образцов.

Потенциалы коррозии химико-термически обработанного палладированного титана в 10 % H₂SO₄ при 100 °С устанавливаются в области пассивности титана и равны 0,45-0,65 В. Они того же порядка, что и у палладированного титана до анодного нагрева, а скорость коррозии при этом снижается более чем на порядок и составляет тысячные и сотые доли г/(м²·ч).

Согласно анализу раствора в пределах 5-часовых испытаний скорость оставалась постоянной и определялась переходом в раствор ионов Ti. Ионы Pd в растворе обнаружены не были. Длительные коррозионные испытания показали, что скорость коррозии возрастает с увеличением времени коррозии, однако и после 400 часов коррозии она оставалась довольно низкой (0,086 г/(м²·ч)); потенциалы коррозии не выходили из глубоко пассивной области (0,4-0,7 В).

Чистый Ti после анодного нагрева переходит в пассивное состояние, массовых потерь в течение 6 часов испытания обнаружено не было, что указывает на высокую коррозионную стойкость оксидно-карбидных слоёв, формирующихся на Ti в процессе плазменной обработки. Однако после нанесения глубокой царапины на поверхность химико-термически обработанных образцов чистого и палладированного титана первый активировался, в то время как палладированный оставался в пассивном состоянии.

Таким образом, пассивное состояние и высокая коррозионная стойкость химико-термически обработанного палладированного титана связаны с присутствием в покрытии как палладийсодержащих, так и оксидно-карбидных фаз. Первые, благодаря их высокой катодной эффективности, способствуют установлению и поддержанию стабильного пассивного состояния, осуществляют электрохимическую защиту Ti. Оксидно-карбидные слои, благодаря своей высокой коррозионной стойкости, осуществляют кроющее защитное действие, то есть играют экранирующую роль. Их присутствие в порах и несплошностях электроискровых палладиевых покрытий существенно уменьшает площадь непокрытых участков.

Таким образом, показано, что легирование поверхности титана палладием электроискровым методом повышает его коррозионную стойкость на 1-2 порядка в растворах

серной кислоты при повышенной температуре, что обусловлено присутствием в составе покрытия Pd и интерметаллидов Ti-Pd, переводящих титан в пассивное состояние. Установлено, что содержание Pd в легированном слое зависит от энергии разряда и удельного времени электроискровой обработки.

Установлено, что механизированное ЭИЛ палладием по сравнению с ручным позволяет значительно увеличить стойкость титана, что связано с большим содержанием Pd в поверхностном слое и более равномерным его распределением. Механизированное легирование в вакууме, аргоне и на воздухе показало, что наиболее обогащённые палладием покрытия формируются в атмосфере аргона.

В процессе ЭИЛ титана палладием на его поверхности формируются многокомпонентные покрытия со сложной структурой. В их состав входят Ti, Pd, интерметаллиды различного состава системы Ti-Pd, оксиды, карбиды, нитриды, оксикарбиды и оксинитриды титана. Толщина и состав слоёв зависят от условий ЭИЛ и электролитно-плазменной обработки.

Выявлено, что устанавливающиеся на палладированном Ti потенциалы коррозии находятся в области потенциалов, являющейся катодной для интерметаллидов и Pd. В этих условиях Pd в раствор не переходит. Скорость коррозии палладированного титана в пассивном состоянии определяется скоростью растворения Ti из интерметаллидов и Ti из непокрытых палладием участков при устанавливающихся потенциалах коррозии. Обнаружено, что отжиг в вакууме при 1150 °С повышает коррозионную стойкость Ti в 2-2,5 раза вследствие более равномерного распределения Pd-содержащих фаз и образования протяжённого диффузионного профиля Pd в титане.

Химико-термическая обработка путём АНЭП приводит к повышению коррозионной стойкости более чем на порядок, что связано с формированием смешанных палладийсодержащих и оксидно-карбидных слоёв.

Известно, что большинство процессов окислительного синтеза протекает в области высоких анодных потенциалов. Примером таких процессов могут служить синтезы пероксидсерной $H_2S_2O_8$, хлорной $HClO_4$ кислот и их солей, являющихся важными окислителями, других соединений. Единственно применяемым в настоящее время электродным материалом, коррозионностойким и селективным к этим процессам, является платина. Уникальность её обусловлена образованием поверхностных и фазовых окислов, резко изменяющих каталитические и адсорбционные свойства поверхности. Наличие такого окисного слоя, обладающего полупроводниковыми свойствами, способствует увеличению времени жизни и сохранению реакционной способности хемосорбированных активных частиц – радикалов, первично генерируемых разрядом анионов электролита, взаимодействие которых друг с другом ведёт к образованию стабильных соединений, например $H_2S_2O_8$. Проблема разработки новых анодных материалов в настоящее время весьма актуальна, так как применение платины в промышленном электросинтезе окислителей сдерживается её высокой стоимостью и дефицитностью. Один из путей её решения – замена платины другими электродными материалами, не уступающими ей по своим свойствам. Это могут быть металл-окисные аноды, активной частью которых являются фазовые окислы неблагородных металлов FeO_x , PbO_2 , MnO_2 и т. д. Однако в настоящее время применительно к высоким анодным потенциалам этот путь ещё далёк от положительного решения. Другим путём является уменьшение расхода платины, что можно достичь получением биметаллических анодов. Тонкий слой платины наносится на коррозионностойкую основу из титана, тантала, ниобия методом гальванического осаждения с последующей термообработкой, плакированием и т. д.

3.3.6. ЭИЛ титана платиной

В [58] рассмотрели возможность применения метода ЭИЛ для получения электродов с наибольшим поверхностным количеством платины и заданными каталитическими свойствами, обеспечивающими высокую эффективность окислительного синтеза В условиях

экспериментов ЭИЛ осуществлялось в режиме циклического короткого замыкания рабочих электродов при постоянных токах до 10 А и напряжениях до 24 В. Анодом служила платиновая проволока \varnothing 1,5-2 мм и фольга толщиной 0,5-1,0 мм, катодом – титановая жёсть толщиной 0,8-1,0 мм. ЭИЛ проводилось на воздухе. Характер физико-химического взаимодействия покрытия и подложки, распределение их компонентов, количество и состав покрытия изучались методами Микронзондового рентгеноспектрального (на микроанализаторе "Сamebax") и рентгеноструктурного анализов. Одновременно с исследованием структуры образующихся поверхностных фаз изготовленные электроды испытывались в электрохимических процессах. Здесь изучалась кинетика процесса, селективность электродов, их коррозионная стойкость и состояние поверхности.

Следует отметить, что метод ЭИЛ в настоящее время широко применяется для различных модификаций поверхности. Для создания эффективных анодов в электрохимическом синтезе этот метод впервые применен в [59].

На рис. 3.40 приведены снимки поперечного шлифа титан-платинового бианода. Видно, что в результате многократного локального термического и механического воздействия происходит перенос платины на титановую основу, образование химических соединений и диффузия титана в слой покрытия. Содержание платины в поверхностном слое достигает 90-95 % в пределах 12-14 мкм и затем резко уменьшается по глубине. Отметим, что этим методом можно получать и более тонкие платиновые покрытия (до десятых долей микрометра). Слой платинового покрытия, нанесенный этим способом, в отличие от получаемого гальваническим осаждением [60], характеризуется хорошей сцепляемостью с титановой основой, о чём свидетельствуют длительные испытания бианодов при электролизе. Так, в течение года не наблюдалось образования запирающего слоя в месте контакта слоя платины и титановой основы, что обычно сопровождается отслаиванием, осыпанием платины.



Рис. 3.40. Микрофотография поверхности титан-платинового бианода в характеристических рентгеновых лучах: а) $Pt_{L\alpha}$; б) $Ti_{K\alpha}$

Для определения состава поверхностного слоя использовали рентгенофазовый анализ. На рис. 3.41 представлена рентгенограмма поверхности одного из бианодов с преобладанием фазы $TiPt$, в меньшем количестве фаза Ti_3Pt и твёрдые растворы на её основе. Присутствуют в небольшом количестве чистая платина и титан. Для идентификации кристаллических фаз использовали данные [10] по исследованию равновесной диаграммы системы $Ti-Pt$.

Отмечено, что состав поверхностного слоя бианода определяется условиями ЭИЛ. В зависимости от режимов ЭИЛ в ЛС может быть получена фаза чистой платины и окислы титана Ti_2O_3 и Ti_2O_5 или соединения $TiPt$ и Ti_3Pt . Установление связи между составом поверхности, определяющим направленность процессов окислительного синтеза, и режимами ЭИЛ – один из важных аспектов исследования.

Созданные этим методом титан-платиновые бианоды испытаны при получении хлорной, пероксидисерной и молочной кислот. Для выяснения основных закономерностей электросинтеза использовались электрохимические методы: снятие потенциостатических поляризационных кривых, электролиз при контролируемом потенциале, а также физико-химическое изучение состояния поверхности методом импеданса [61] и радиоактивных

индикаторов S^{35} [62]. Рассмотрение электрохимических закономерностей процессов окислительного синтеза целесообразно проводить при их сопоставлении с платиной, чтобы оценить возможность практического использования бианодов.

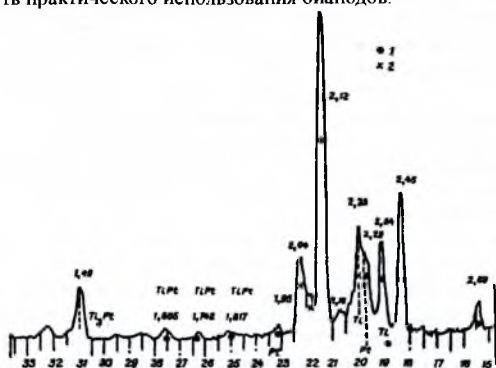


Рис. 3.41. Рентгенограмма поверхности титан-платинового бианода, снятая в излучении Cu : 1) TiPt; 2) Ti_3Pt и твердые растворы

На рис. 3.42 представлены зависимости от потенциала анода скорости анодного процесса (потенциостатическая поляризационная кривая $I-\varphi$ - I_{gi}) и выходов по току продуктов электролиза (ВТ): хлорной кислоты, хлора, кислорода и хлорноватистой кислоты. Как видно из рис. 3.42, окисление соляной кислоты до хлорной на титан-платиновом бианоде, как и на платине [63], протекает с практически одинаковыми скоростями (кривая 1) и наблюдается та же зависимость от потенциала селективной направленности анодных процессов (кривые 2-5).

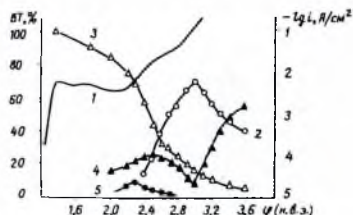


Рис. 3.42. Зависимость от потенциала анода скорости анодного процесса ($I-\varphi-I_{gi}$) и выходов по току продуктов электролиза: хлорной кислоты (2), хлора (3), кислорода (4), хлорноватистой кислоты (5). Раствор 3 н. $HClO_4+1$ н. HCl . Температура анода - $20^\circ C$

В области потенциалов от 2 до 2,4 В наряду с хлором начинает выделяться хлорноватистая кислота. Выход $HClO_2$ по току максимален при потенциале 2,3 В и составляет 10 %, а при потенциале анода 2,6-2,7 В падает до нуля. Область потенциалов третьего участка поляризационной кривой 1 отвечает процессам синтеза кислорода, хлора и хлорной кислоты. Хлорная кислота начинает образовываться при потенциале анода $\geq 2,3$ В, и её выход по току достигает максимального значения 72 % при потенциале анода 3 В. Отметим, что на электроде из чистой платины выход по току $HClO_4$ равен 78-80 %. В отличие от чистой платины на титан-платиновом бианоде область потенциалов максимальной эффективности образования $HClO_4$ сужена и происходит более резкий спад выхода по току $HClO_4$ с ростом потенциала анода. Кроме этих явных отличий в электрохимических закономерностях синтеза $HClO_4$ на титан-платиновом бианоде выход по току кислорода в

два раза больше, чем на платине, а хлора меньше. Причины, обуславливающие эти изменения, будут рассмотрены ниже.

Процесс окисления серной кислоты до пероксидсерной кислоты, хорошо изученный на платине [64], также протекает и на титан- платиновом бианоде. Как видно из рис. 3.47, характер влияния потенциала на скорость анодного процесса (кривая 2) и селективную направленность аналогичен (кривая 4) платине.

Однако (кривые 1, 3) суммарная скорость анодной реакции на бианоде меньше и эффективность образования пероксидсерной кислоты ниже (выход по току $H_2S_2O_8 = 40\%$ при температуре анода $-30^\circ C$). Вместе с тем, как было показано ранее [65], изменяя условия электролиза, увеличивая концентрацию серной кислоты до 18 г.-экв./л. и введя в раствор хлор-ионы, можно получать пероксидсерную кислоту на бианоде с той же эффективностью, что и на платине ($BT/H_2S_2O_8 = 70-75\%$).

Отличия, наблюдаемые в электрохимических закономерностях процесса синтеза хлорной и пероксидсерной кислот на титан- платиновом бианоде, по сравнению с платиной, кроются в их различных физико-химических и в первую очередь адсорбционных свойствах. На это указывают иной характер изменения ёмкости двойного электрического слоя (кривая 6 рис. 3.43) и адсорбционные изменения. Из рис. 3.43 (кривая 6) видно, что на титан- платиновом бианоде с ростом потенциала монотонно изменяется ёмкость двойного электрического слоя.

Испытываемые электроды, как было показано выше, представляют собой в основном интерметаллические соединения $TiPt$ и Ti_3Pt . Анодная поляризация такой системы, как ранее предполагалось [66], приводит к образованию не только самостоятельных окислов титана и платины, но и смешанного титан- платинового, затрудняющего адсорбцию продуктов разряда анионов. Этот вывод подтверждается результатами радиохимических измерений величин адсорбции серосодержащих частиц в процессе синтеза пероксидсерной кислоты. Сравнительные адсорбционные данные для платины и титан- платинового электрода (раствор 15 н. $H_2S^{35}O_4$, температура анода $-30^\circ C$) следующие: потенциал анода для платины и титан-платины – 3 и 3,2 В; 10^9 моль·см $^{-2}$ – 1,67 и 2 (платины); 0,88 и 0,46 (титан-платины).

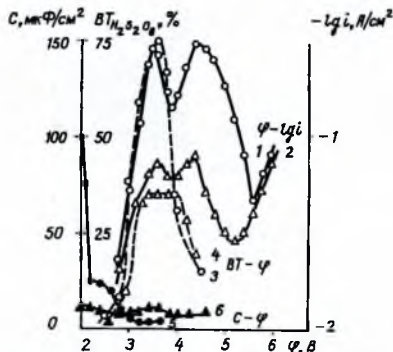
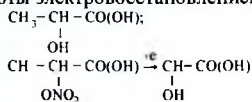


Рис. 3.43. Зависимость от потенциала анода скорости анодного процесса (1, 2), ёмкости (5, 6) и выхода по току надсерной кислоты (3, 4) на платине (1, 3, 5) и титан- платиновом бианоде (2, 4, 6). Раствор 15 н. H_2SO_4 .

Видно, что на титан- платиновом бианоде количество адсорбированных серосодержащих частиц значительно меньше. Следствием этого является понижение выхода по току пероксидсерной кислоты. Вероятно, и в случае процесса синтеза хлорной кислоты на титан-платиновом бианоде адсорбция хлорсодержащих радикалов затруднена, а кислородсодержащих частиц повышена, что и приводит к большим выходам по току кислорода.

В ряде электрохимических процессов требуются нерастворимые аноды, на которых идёт процесс выделения кислорода. Одним из таких процессов является синтез молочной кислоты электровосстановлением α -нитратпропионовой кислоты:



В этом процессе титан- платиновые (а также тантал- платиновые) электроды использовались в качестве анода в среде 10 % $\text{HNO}_3 + 1\% \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}(\text{OH})$. Поляризационная кривая тантал- платинового бианода представлена на рис. 3.44.

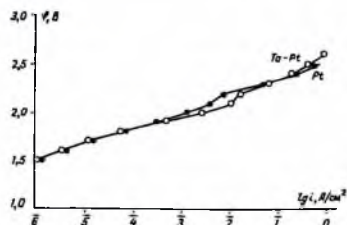


Рис. 3.44. Зависимость от потенциала скорости анодного процесса на тантал- платиновом и платиновом электродах в растворе 10 % $\text{HNO}_3 + 1\% \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}(\text{OH})$.

Сравнивая её с зависимостью скорости процесса от потенциала, наблюдаемой на платине, виден их аналогичный характер. Количественное определение продуктов электролиза показало, что в области потенциалов первого и второго участков кривой φ - $I_{\text{г}}$ практически единственным продуктом электролиза является кислород. Можно предположить, что так же, как и на платине, на бианоде в образовании кислорода принимают участие молекулы воды [67] до потенциала анода 2 В и анионы NO_3 при потенциале выше 2 В.

При практическом использовании анодных материалов обязательным является их высокая коррозионная стойкость в условиях длительного электролиза. Проведённая весовым методом оценка стойкости титан- платиновых бианодов в условиях получения молочной кислоты показала, что стационарная скорость их разрушения порядка $(3-4 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2)$. В то же время следует учитывать специфику бианодов, для которых несколько выше, чем для платины характерны скорости растворения в начальный нестационарный период электролиза.

Иллюстрацией служат данные таблицы 3.18, где сопоставлены измеренные радиометрическим методом скорости растворения титан-платинового и платинового электродов через 30-60 минут после начала электролиза (температура электролита 25 °С).

Таблица 3.18. Сравнительные данные коррозионной стойкости титан- платинового бианода и платины

Электролит	Плотность тока, А/см^2	Скорость растворения анодов, А/см^2	
		Ti-Pt	Pt
10% $\text{HNO}_3 + 1\% \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	0,1	$7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
12н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ н. HCl}$	1,0	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
3н. $\text{HClO}_4 + 0,1 \text{ н. HCl}$	0,26	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$

Можно полагать, что высокие начальные скорости растворения бианодов связаны с наличием на поверхности коррозионно-нестойких сплавов Ti-Pt. Эти сплавы в первую очередь подвергаются при электролизе коррозионному разрушению, после чего скорость растворения бианодов снижается до стабильно низкого уровня.

Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных показала возможность использования метода ЭИЛ для получения электродов с малым поверхностным количеством платины, стойких и эффективных в процессах синтеза молочной, хлорной и пероксидсерной кислот.

3.4. ЭИЛ титана интерметаллидами NiAl, Ni₃Al, TiAl

3.4.1. ЭИЛ сплава ВТ9 NiAl, TiAl, Ni₃Al

Проведённое нами исследование [2] основных закономерностей формирования упрочнённого слоя сплава ВТ-9 и его физико-механических характеристик при ЭИЛ анодными материалами NiAl, TiAl, Ni₃Al показало, что для получения жаростойких поверхностей эти материалы являются перспективными, т.к. они образует с титаном ряд жаростойких интерметаллидов.

Как видно из табл. 3.19, толщина слоя при упрочнении на установках для "чистового" легирования меньше, чем при легировании на установках "грубого" легирования. Большая толщина ЛС наблюдается при использовании установки "чистового" легирования (ЭФИ-54) с вращающимся электродом за счёт контактного переноса материала анода на катод в процессе обработки.

После ЭИЛ NiAl/Ti (на установках ЭФИ-46А, ЭФИ-25М, ЭФИ-54) были проведены исследования фазового состава ЛС в диапазоне электрических режимов: $J_{кх} = 2,6-125А$, $U_{кх} = 15-193 В$, $E=0,03-6 Дж$ (табл. 3.19).

Проводились металлографический, дюрOMETрический, микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы ЛС сплава ВТ-9, а также послойный рентгеновский фазовый анализ после снятия слоёв толщиной 20-50 мкм с помощью алмазной пасты. При этом выборочно производился металлографический анализ ЛС и измерение микротвёрдости.

Таблица 3.19. Толщина слоя и микротвёрдость покрытий при электроискровом легировании сплава ВТ-9 (микротвёрдость основы 500-650 кг/мм²)

Толщина слоя, его твёрдость	Установка ЭФИ-46						Установка ЭФИ-25		
	№ режима обработки								
	2	3	4	5	6	1	2	3	
Анод: NiAl									
Толщина упрочнённого слоя, мкм	60-70	60-90	70	Сколы	Слой хрупкий	150	60-80	до 100	
Микротвёрдость покрытия, кг/мм ²	850-1000	700-1100	600-1000	Сколы	Слой хрупкий	1150	1150	1150	

Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-0,5 в фильтрованном $Cu_{K\alpha}$ -излучении.

В табл. 3.20 приведены результаты рентгенофазового анализа поверхности титановых образцов после ЭИЛ на установках ЭФИ-46А, ЭФИ-25М на различных режимах с $\tau = \tau_{отг}$. В результате ЭИЛ во всех случаях формируется поверхностный слой, фазовый состав которого резко отличается от состава основы.

Таблица 3.20. Фазовый состав поверхности упрочнённого слоя после ЭИЛ сплава ВТ-9. Анод NiAl

Режим обработки	Данные РФА
Установка ЭФИ-46А	
I	Al ₃ Ti; Al ₂ Ni; TiN; NiAl; Ti ₂ O ₃
VI	Ni ₃ Al; Ni ₂ Ti; Al ₃ Ti; NiAl; TiN
Установка ЭФИ-25М	

I	$Ni_3Ti, Al_3Ti, NiAl, AlNi_3$
II	$Ni_3Ti, Al_3Ti, AlNi_3, NiAl, \gamma-Al_2O_3, TiN, Ti_3O_5, TiO_2$

При ЭИЛ интерметаллидом NiAl на установке ЭФИ-46А при I и VI режимах легирования в поверхностном слое обнаружены интерметаллиды Al_3Ti , Ni_3Ti , $AlNi$ и т.д. (табл. 3.20). По-видимому, материал NiAl взаимодействует с подложкой в различных агрегатных состояниях, образуя фазы Al_3Ti , $AlNi_3$, Ni_3Ti , которые сохраняются по всей толщине покрытия.

На поверхности образца, кроме того, присутствует неразложившийся NiAl. На всех режимах обработки обнаружен нитрид титана. Твёрдость легированного слоя до глубины 65-70 мкм составляла 800-900 кг/мм².

Из данных (рис. 3.45) видно, что титан пронизывает весь слой, но к поверхности легированного слоя количество его уменьшается и на поверхности он проявляется в виде нитридной фазы, что повышает жаростойкость и износостойкость упрочнённого материала. Основная фаза в поверхностном слое $AlNi_3$ обнаруживается в значительном количестве до глубины 100-120 мкм: содержание интерметаллида Al_3Ti начинает уменьшаться с глубины слоя 60-80 мкм, а интерметаллида NiAl с глубины 20-30 мкм.

Металлографическое исследование сплавов после ЭИЛ NiAl показало, что поверхностный слой по глубине неоднороден и состоит из нескольких мелкодисперсных слоёв, отличающихся друг от друга соотношением тёмной, серой и светлой фаз. На поверхности образца наблюдается мелкодисперсный "серый" слой большой твёрдости (1100-1500 кг/мм²). Далее располагается однородная светлая полоса твёрдостью 600-900 кг/мм². Толщина "серой" фазы изменяется в пределах 5-50 мкм, "белого" слоя - от 10 до 15 мкм. За "белым" слоем располагается слой, металлографически подобный основному материалу. Однако рентгеноструктурные и микрорентгеноспектральные исследования показали, что легирующие элементы проникают на глубину 100-150 мкм, образуя интерметаллиды на основе титана.

По глубине легированного слоя фазовый состав меняется незначительно, однако изменяется соотношение фаз и их состояние. Образование фаз, сопровождающееся резким термомеханическим воздействием в течение очень короткого времени, приводит к получению их в исключительно мелкодисперсном состоянии. Сопоставление данных по покрытию титана алюминием, никелем и $AlNi$ позволили сделать вывод, что "серая" фаза поверхностного слоя формируется из, алюминиды никеля, дисперсионно упрочнённого нитридом титана.

Таким образом, в поверхностных слоях, легированных NiAl, наблюдается значительное количество интерметаллидных фаз, обладающих высокой жаростойкостью. С целью проверки жаростойкости электроупрочнённых образцов сплава ВТ-9 проводились исследования по стандартному методу, используемому в [3, 4].

Были проведены сравнительные испытания относительного привеса (кинетические кривые окисления) сплава NiAl/ВТ9 образцов при температуре 600 °С от времени окисления представлены. Незащищённый образец окисляется с большой скоростью, достигая максимального привеса 0,6 мг/см² в течении 1 часа, а затем привес остаётся постоянным в течение 12 часов испытаний. Наибольшее повышение жаростойкости сплава ВТ-9 наблюдается, при легировании сплавом NiAl, что связано с большим содержанием жаростойких интерметаллидов в поверхностном слое.

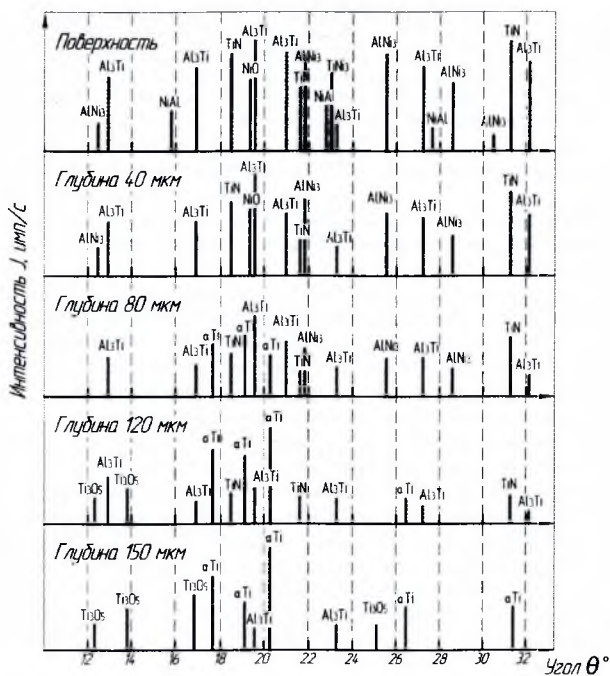


Рис. 3.45. Изменение фазового состава ЛС сплава ВТ-9 по глубине (анод NiAl)

3.4.2. ЭИЛ сплава ВТ18 TiAl, Ni₃Al

Систематических сведений о формировании ЛС сплава ВТ18 интерметаллидами TiAl, Ni₃Al в литературе не имеется. В связи с этим в нами проведено исследование [8] процесса формирования упрочнённого слоя при ЭИЛ титанового сплава ВТ18, материалами, образующими с титаном жаростойкие интерметаллиды – интерметаллидами TiAl, Ni₃Al с целью выявления основных закономерностей и определения оптимальных условий ЭИЛ при выбранных парх электродных материалов.

Выбор TiAl, Ni₃Al в качестве легирующего электрода (анода) связан со способностью этих материалов в процессе ЭИЛ повышать термическую стабильность α-титана, и образовывать с материалом подложки (катодом) жаростойкие интерметаллиды, способствующие интенсивному массопереносу при легировании, повышению жаростойкости обрабатываемого материала [7, 8].

Материалом катода служил сплав ВТ18, в состав которого входит ~ 7,2-8,2 % Al, 0,2-1,0 % Mo, 0,18% Si, остальное Ti и незначительное количество технологических примесей. Рабочие поверхности электродов подвергались обработке алмазным кругом до шероховатости Ra 1,6 мкм.

ЭИЛ осуществляли на установке “ЭФИ-46А” на воздухе. В связи с тем, что высокая сплошность и низкая шероховатость достигается на режимах ЭИЛ малого теплового воздействия с критериями R=33-86 А/Дж (“критерий теплового воздействия”) и E=0,03-0,12 Дж (“энергетический критерий”): I_{к3}=2,6-3,8 А; U=15-25 В, для сравнения был выбран более режим повышенных тепловых воздействий: I_{к3}=4-4,9 А; U=43-193 В с целью обеспечения

такими параметрами интенсивного массопереноса и большей толщины покрытия на подложке.

Кроме того, для учёта влияния тепловой нагрузки на электроды критерии теплового воздействия "R" (А/Дж) и энергетического "E" (Дж) варьировались в зависимости от тока короткого замыкания и напряжения. Чем больше значение "R", и меньше значение "E", тем меньше влияние тепловых нагрузок на электроды [7].

Для выявления закономерностей формирования поверхностного слоя изучали кинетику массопереноса в зависимости от различной длительности времени от 1 до 18 мин при ЭИЛ образцов единичной площади 1 см^2 .

Представленные результаты кинетики процесса упрочнения сплава ВТ18: TiAl/ВТ18 (рис. 3.46, а) и Ni₃Al/ВТ18 (рис. 3.46, б) показывают, что эрозия материала анода (TiAl, Ni₃Al) и привеса катода (ВТ18) изменяется в зависимости от времени ЭИЛ и энергетического режима в общем случае в соответствии с "правилом Лазаренко".

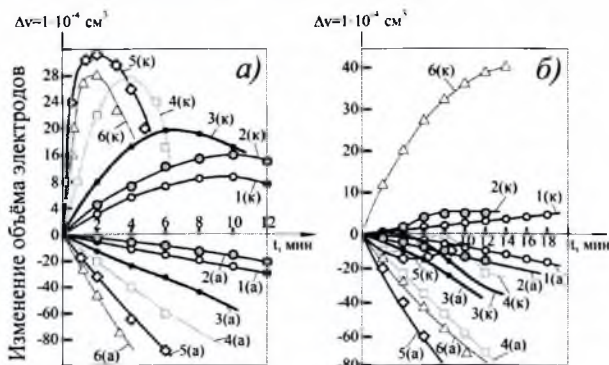


Рис. 3.46. Изменение объёма электродов ($\Delta v = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$) в зависимости от времени ЭИЛ: а) TiAl/ВТ18 и б) Ni₃Al при изменении параметра R (А/Дж): 86 – кривые 1 анода (а) и катода (к), соответственно, далее: 33 – кривые 2, 14 – 3; 4,5 – 4; 1,5 – 5; 0,8 – 6.

При этом со снижением значений критерия теплового воздействия режимов обработки "R" и, соответственно, повышением значений энергетического критерия "E", эрозия анода повышается. Чем меньше R, тем больше влияние импульсных тепловых и механических нагрузок на электроды. Показательно, что, чем больше R, тем меньше значение эрозии электродов.

Можно отметить ряд характерных зависимостей изменения массы электродов от времени обработки единичной площади:

1. Линейное повышение массы катода на "мягких" режимах ($R=33-86 \text{ А/Дж}$) при ЭИЛ Ni₃Al/ВТ18 (рис. 3.46, б).
2. Линейное повышение, а затем стабилизация значений массы катода при ЭИЛ TiAl/ВТ18, наиболее близкие по характеру к "кривым Лазаренко" (кривые 1-3, рис. 3.46, а; 2, б рис. 3.46, б).
3. При ЭИЛ TiAl/ВТ18 на "грубых" режимах с малыми величинами значений критерия теплового воздействия режимов обработки $R=0,8-14 \text{ А/Дж}$ и, соответственно, повышением значений энергетического критерия $E=0,2-6 \text{ Дж}$, наблюдаются кривые с наибольшим привесом катода (кривые 3-6, рис. 3.46).
4. При ЭИЛ Ni₃Al/ВТ18 для удельного привеса (Δv) с режимами $R=1,5-33 \text{ А/Дж}$ и $E=0,12-3,0 \text{ Дж}$ наблюдаются отрицательные значения привеса катода Δv , начиная с первых минут (рис. 3.46, б, кривые 3-5). В случае с наибольшим значением энергии импульса $E=6 \text{ Дж}$ и значением критерия $R=0,8 \text{ А/Дж}$ наблюдается наибольший привес катода (кривая 6).

Следовательно, выбор оптимального времени обработки $t_{\text{оп}}$ при ЭИЛ титанового сплава ВТ18 представляет сложную задачу, при этом $t_{\text{оп}}$ должно быть меньше времени наступления отрицательных значений Δv . Для обоснования $t_{\text{оп}}$ необходимо, прежде всего, исследование состава, структуры ЛС, т.к. в зависимости от режимов обработки, состава электродов они должны определять $t_{\text{оп}}$.

Различный характер временных зависимостей привеса катода и эрозии анода при ЭИЛ с критерием малых тепловых воздействий и "повышенных" свидетельствует о значительном влиянии режимов обработки на формирование ЛС (рис. 3.46).

При ЭИЛ с критерием повышенных тепловых воздействий и легировании с большими энергиями в импульсе ($R=0,8-4,5$ А/Дж; $E=0,28-6$ Дж) увеличиваются величины напряжений I рода в ЛС, что приводит, с увеличением длительности ЭИЛ TiAl/VT18 и Ni₃Al/VT18 к его разрушению, и суммарное увеличение $\Sigma \Delta_k$ с увеличением длительности времени сменяется уменьшением привеса (рис. 3.46). Использование режимов с повышенными тепловыми воздействиями и повышенными энергиями в импульсе ($E=0,2-3$ Дж; $R=1,5-14$ А/Дж; $J_{\text{кв}}=4-4,6$ А; $U_{\text{кх}}=43-130$ В) значительно снижает порог хрупкого разрушения, так что на начальном этапе обработки с увеличением длительности времени ЭИЛ привес катода становится отрицательным. В случае с наибольшим значениями критерия $R=0,8$ А/Дж, энергии импульса $E=6$ Дж, $J_{\text{кв}}=4,9$ А; $U_{\text{кх}}=193$ В и наблюдается наибольший привес катода (кривая 6) при ЭИЛ Ni₃Al/VT18.

При РФА выявлено при ЭИЛ сплава ВТ18 присутствие в ЛС Ti и Al, причём встречаемость участков с содержанием Ti значительно превосходит встречаемость участков с содержанием Al. Рентгенофазовый анализ показал наличие интерметаллидов Ti₃Al, TiAl, TiAl₃, нитрида титана TiN и окиси алюминия Al₂O₃. В связи с этим можно предположить неравномерное распределение микротвёрдости в микрообъёме ЛС.

Установлено, что длительность ЭИЛ ВТ18 единичной площади (1 см²) на режимах с критерием тепловых воздействий $R=1,5$ А/Дж при энергии в импульсе $E=3$ Дж должна быть не более 2-3 мин при TiAl/VT18. При длительности 14 мин процесса TiAl/VT18; Ni₃Al/VT18 порог хрупкого разрушения (T_c) не достигнут на режимах с критерием $R \geq 33$ А/Дж, а также с критерием $R=1,5$ А/Дж при Ni₃Al/VT18, что означает непрерывный привес катода и соответствующее увеличение эрозии анода.

3.4.3. ЭИЛ сплавов ВТ1, ВТ3-1 Ni₃Al

В работе [28] ЛС при ЭИЛ Ti-сплава Ni₃Al/VT1 был получен с помощью установки "Элитрон-22А" при режимах: средний ток разрядов $I = 0,8...1,5$ А; напряжение холостого хода $U_{\text{кх}} = 70...80$ В; ёмкость разрядного конденсатора $C = 360$ мкФ; энергия импульса $E = 1,0...1,4$ Дж; частота следования импульсов $f = 100$ Гц; время электроискровой обработки 3 мин/см². Подложкой (катодом) служили пластины из титанового сплава ВТ3-1. Выбор легирующих материалов обусловлен тем, что интерметаллид Ni₃Al обладает высокой жаро-износостойкостью и коррозионной стойкостью, положительной температурной зависимостью предела текучести, относительно низкой плотностью.

Данные о характеристиках ЛС при ЭИЛ Ni₃Al/VT1 представлены в табл. 3.21.

Таблица 3.21. Характеристики модифицированного методом ЭИЛ поверхностного слоя на сплаве ВТ3-1

Материал анода	Сплошность, %	Толщина слоя, мкм	Микротвёрдость, ГПа
Ni ₃ Al	51	8...40	5,25...6,45
Примечание: микротвёрдость сплава ВТ3-1 при нагрузке 50 Н составляет 2,6 ГПа			

Исследования параметров шероховатости поверхности показали, что высота неровностей лежит в пределах 14...22 мкм. В табл. 3.22 представлены значения среднего арифметического отклонения профиля R_a ; наибольшей высоты профиля R_{max} ; высоты неровности профиля по десяти точкам R_z .

Таблица 3.22. Характеристики шероховатости модифицированного поверхностного слоя ВТЗ-1

Материал анода	R_a , мкм	R_{max} , мкм	R_z , мкм
Ni ₃ Al	7,2	19,7	16,1

Гранулометрический анализ продуктов эрозии, результаты которого представлены в табл. 3.23 показал, что в большинстве случаев исследуемый материал эродируют в твёрдофазном состоянии (85 %).

Преобладает крупнодисперсная фракция. Средний размер частиц составляет 50... 100 мкм, а средний диаметр сферических частиц не превышает 50 мкм.

Таблица 3.23. Гранулометрический состав продуктов эрозии электродов при ЭИЛ сплава ВТЗ-1

Материал анода	Твёрдая фаза		Жидкая фаза	
	Содержание, %	Размер частиц, мкм диапазон преобладающий	Содержание, %	Размер частиц, мкм диапазон преобладающий
Ni ₃ Al	85	50...1000	15	15...150

При легировании интерметаллидом Ni₃Al в поверхностном слое помимо исходных материалов наблюдается интерметаллид AlTi₂. Поэтому можно предположить, что температуры, создаваемой в области разряда, достаточно для разложения Ni₃Al, и алюминий растворяется в титане с образованием интерметаллида. Несмотря на то, что микротвёрдость ЛС в 2 раза выше микротвёрдости основы, износостойкость покрытия невысокая, что объясняется хрупким разрушением и низкой сплошностью легированного слоя титанового сплава.

По данным рентгенофазового анализа видно, что материал электрода в основном переносится без изменения фазового состава.

Проведённые исследования также подтвердили, что ЭИЛ титанового сплава ВТЗ-1 приводит к повышению износостойкости его поверхностного слоя.

3.5. ЭИЛ титана графитом

3.5.1. ЭИЛ сплава ВТ20 графитом

В работе [68] рассмотрены возможности использования графита как электродного материала для ЭИЛ для улучшения различных физико-механических свойств поверхностей деталей различного назначения и некоторые способы получения в поверхностном слое детали свободного графита методом ЭИЛ и его использование для повышения эксплуатационных характеристик деталей из стали, титановых и медных сплавов.

Выбор графита в качестве электродного материала обоснован рядом его достоинств. Известно, что графит в свободном состоянии является прекрасным твердосмазочным материалом, а в связанном, в виде карбидов, - твёрдой износостойкой фазой, довольно устойчивой ко многим агрессивным средам. В ряде случаев требуется одновременное сочетание этих свойств графита. Однако сложность выполнения таких требований заключается в том, что формирование по $V=10^4-10^5$ град/сек, образующихся при каждом единичном импульсе ЭИЛ [52]. Такая высокая скорость охлаждения приводит к формированию фазового состава по метастабильной диаграмме с образованием карбидов и других метастабильных фаз. Графит в свободном виде в этом случае не выделяется.

Исходным материалом служил титановый сплав ВТ20, широко используемые для изготовления деталей узлов трения. Изготовленные из материала ВТ20 образцы для рентгенофазовых и металлографических исследований, а также ролики для испытаний на изнашивание подвергали ЭИЛ на установке "Элитрон-22" при энергиях разряда $W_H = 0,1-0,72$ Дж. Время обработки 1 см² легируемой поверхности составляло 1-2 мин.

Для получения свободного графита в поверхностном слое образцов были применены новые технологические способы ЭИЛ, основанные на влиянии различных легирующих добавок на выделение из железоуглеродистых расплавов несвязанного графита.

Первый способ представляет собой легирование поверхностных слоев железоуглеродистых сплавов графитизирующими материалами: ферросилицием, силикокальцием, алюминием. Эти вещества, введенные в микрорасплав, образуют с углеродом соединения, которые служат центрами кристаллизации графита и препятствуют образованию карбидов. Кроме этого, они способствуют измельчению графитовых включений и тем самым повышают прочность формируемого слоя. Второй прием основан на уменьшении растворимости графита в сплавах на основе железа и титана при введении в расплав таких элементов, как медь, олово, серебро, значительно снижающих межфазную активность [69], что препятствует образованию карбидов. При этом, учитывая высокую скорость охлаждения и кристаллизации микрорасплавов при ЭИЛ, можно сохранить графит в нерастворенном состоянии и воспрепятствовать образованию карбидов. Для осуществления этих способов использовали как электроды, так и порошки, вводимые в поверхностный слой образцов контактно-порошковым методом.

Электроискровую обработку титанового сплава проводили двумя способами: традиционным с помощью графитового электрода и контактно-порошковым с использованием компактных электродов и порошков.

Испытание на изнашивание осуществляли на машине трения модели СМТ-1 по схеме ролик-колодка при сухом и граничном трении. Последнее осуществлялось при подаче в зону трения индустриального масла И-20 со скоростью 2-3 капли в минуту. Нагрузка на пару трения при граничном трении равнялась 7 МПа, при сухом трении - 3 МПа. Площадь фактического контакта составляла 1 см² при линейной скорости скольжения 1,3 м/с и пути трения при каждом испытании 14,04·10⁴ м. После периода приработки и испытаний ролик и колодку взвешивали на аналитических весах АДВ- 200. Ошибка измерения ±0,0005 г. Титановые образцы подвергали испытаниям в условиях как граничного, так и сухого трения скольжения. Сравнивали износостойкость поверхностных слоев, содержащих только карбидную фазу, а также композицию из карбидов и графита.

Режимы обработки и результаты испытаний на изнашивание титановых образцов представлены в табл. 3.24. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре «ДРОН-3». Съёмку стальных образцов проводили в кобальтовом K_α-излучении, а титановых - в медном K_α-излучении.

Таблица 3.24. Значение физического уширения β₂₂₀ и величины макронапряжений ε₁ + ε₂ по НКЛ220

№ обр.	Материал электрода	Энергия разряда W _и , Дж	β ₂₂₀ , град.	ε ₁ + ε ₂ , кг/мм ²
1	ЭГ-2 (компактн.)	0,32	0,14	- 156±25
2	"	0,36	0,18	- 176±25
3	"	0,43	0,16	- 161±25
4	"	0,58	0,11	- 156±25
5	ЭГ-2, порошок графита: ЛГ-2 и Сп: М1-0	0,36	0,17	- 146 ± 25

Испытание покрытий на износ проводили при граничном трении по схеме ролик-колодка с нагрузкой 400 Н/см² и сухом трении с нагрузкой 300 Н/см².

Исследование коррозионной стойкости электроискровых покрытий осуществляли в трёх средах: а) в 5%-ном растворе NaCl, имитирующем морскую среду; б) в 0,05М растворе Na₂SO₄ - промышленная среда; в) 20 %-ный раствор H₂SO₄ - кислая среда.

Оценку коррозионных разрушений проводили по изменению внешнего вида (ГОСТ 9.076-77), гравиметрическому определению скорости коррозии (ГОСТ 17332-71), атомно-абсорбционной спектрометрии коррозионных сред и рентгенофазовому анализу исследуемого покрытия как до, так и после проведения коррозионных испытаний.

Ранее было показано [70], что при проведении ЭИЛ с использованием графитового электрода в поверхностном слое образцов из технического железа образуются карбиды, свободного графита практически нет. В случае введения графита в зону ЭИЛ в виде порошка совместно с модифицирующими добавками в поверхностном слое образуется значительное количество свободного графита. При оптимальных условиях его содержание достигает 10-20 % в слое толщиной 15 мкм. Это должно создавать благоприятные условия для длительного присутствия графита (как твёрдой смазки) на поверхности трения образцов.

Методики получения свободного графита в поверхностном слое титановых сплавов и материалов на основе железа аналогичны. Однако для титана кремний в качестве модификатора неприемлем, так как практически в нем не растворяется. Использование меди в качестве модификатора дало положительные результаты. После ЭИЛ контактно-порошковым методом, при котором использовались графитовый электрод и порошковая мелкодисперсная смесь графита и меди, в поверхностном слое образцов из сплава ВТ20 наблюдалось наиболее высокое содержание свободного графита. Оценка интенсивности линий графита на дифрактограммах показала (рис. 3.47), что его наибольшее количество (массовая доля ~ 16%) образуется после ЭИЛ при $W_{II} = 0,43$ Дж. При ЭИЛ по этому режиму формируется и наибольшее количество карбида титана. При обработке титановых образцов только компактными графитовыми электродами при всех режимах ЭИЛ в поверхностном слое образуются в основном карбид титана TiC и незначительное количество свободного графита (рис. 3.47). Количество карбида TiC с увеличением энергии разряда растет, а при $W_{II} = 0,43$ Дж стабилизируется. Свободный титан в поверхностном слое отсутствует, а если и есть, то в незначительном количестве, его линии на дифрактограммах находятся на уровне фона.

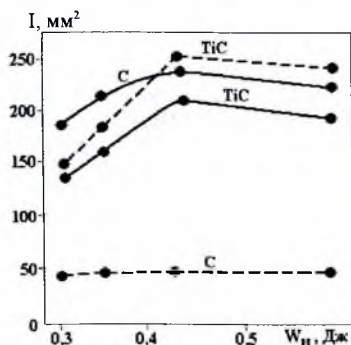


Рис. 3.47. Зависимость интенсивности линий графита и карбида титана TiC от энергии разряда при электродном легировании сплава ВТ20 контактно-порошковым методом (сплошные линии) и контактным методом (штриховые линии)

Оценивая результаты рентгеноструктурного анализа (табл. 3.24), можно отметить, что наибольшая плотность дефектов (β) сформировалась при рабочем токе обработки, равном 1,76 А, то есть при $W_{II} = 0,36$ Дж, при которой формируется и наиболее благоприятная с позиции износостойкости субструктура.

Расчёт макронапряжений поверхностного слоя после ЭИЛ показал, что во всех случаях сформировались сжимающие напряжения (табл. 3.24), что положительно влияет на прочностные характеристики покрытия.

При испытаниях на изнашивание титановых роликов без ЭИЛ-покрытий происходят их схватывание и задир ещё на стадии приработки. Наиболее высокая износостойкость при граничном трении наблюдалась при сочетании карбидной и графитовой фаз в поверхностном слое образцов. В случае сухого трения графитовая фаза, наоборот, ухудшает

износостойкость, что можно объяснить утратой смазочной способности графита при таких условиях. Результаты испытаний показали, что наиболее высокая износостойкость наблюдается при ЭИЛ с энергией разрядов 0,36 Дж, для которой характерны оптимальные с позиций износостойкости параметры субструктуры формирующегося слоя [71].

Таким образом, был разработан способ формирования существенного количества свободного графита в тонком поверхностном слое (10-20 мкм) деталей из сталей и титановых сплавов методом ЭИЛ, отличающийся тем, что это формирование осуществляется контактно-порошковым методом, когда в зону обработки дополнительно подается порошковая смесь из графита и модификаторов. При этом содержание свободного графита достигало в сталях 10-20 % мас. И в титане - до 16 % масс. Износостойкость при испытаниях в условиях граничного трения образцов из титанового сплава BT20 по разработанному методу повысилась по сравнению с необработанными в 7-8 раз. В случае сухого трения свободный графит в поверхностном слое титана ухудшает износостойкость. Формирование же карбидной сетки TiC предотвращает схватывание пары трения и повышает износостойкость. При этом максимальные результаты получились при $W_n = 0,36$ Дж.

Использование процесса ЭИЛ для повышения износостойкости поверхностей трения часто ведёт к ухудшению шероховатости. При этом существует ряд деталей, поверхности трения которых из-за конструктивных особенностей не всегда возможно довести до требуемой шероховатости апробированными методами: ППД, шлифованием и т.п.

В связи с этим исследовали возможности ЭИЛ графитом для уменьшения шероховатости поверхностей, сформированных предварительной электроискровой обработкой другими электродными материалами. Использование графитовых электродов для этих целей обосновывалось их очень большим электрическим сопротивлением, на 2-3 порядка большим, чем у многих металлов, и в связи с этим их быстрым разогревом в процессе ЭИЛ и сохранением в твёрдом состоянии до 4000 °С (выше температуры плавления любого металла). Это должно вести к оплавлению гребешков шероховатости и формированию более плавного рельефа.

Полученные результаты представили широкий диапазон возможностей графита в формировании физико-механических свойств поверхностей деталей методом ЭИЛ.

Определены условия получения свободного графита повышенного процентного содержания в поверхностных слоях деталей из титана. Установлено, что износостойкость таких покрытий на титане повышается при граничном трении в 7-8 раз.

Электроискровая обработка графитом предварительно обработанных поверхностей этим методом, но другими материалами позволяет уменьшить шероховатость покрытий в 1,5-3 раза.

Формирование в поверхностном слое анода катодной защиты титано-никелевых интерметаллидов в сочетании с фазами графита и карбидов повышает его коррозионную стойкость в грунтах по сравнению со стальными анодами на два порядка.

ЭИЛ графитом, также как и другими электродными материалами, сопровождается гаммой фазовых и структурных превращений. В поверхностных слоях катода и детали происходит образование карбидов, окислов, диспергирование зёрен и т.п. Кроме того при обработке графитом обычно наблюдается уменьшение шероховатости легируемой поверхности, её чернение и насыщение приповерхностных слоёв свободным графитом [68, 70, 72]. Следует также отметить, что графит является одним из немногих электродных материалов, при ЭИЛ которым почти не происходит существенного изменения размеров обрабатываемых деталей, при использовании известных установок типа "ЭФИ", "ЭЛИТРОН" и им подобных, так как практически монолитного, прочно сцепленного с подложкой слоя из чистого графита не образуется.

При электрической эрозии графита полярный перенос на катод происходит в виде ионов и атомов углерода, а также мелкодисперсных частиц графита [71]. Наличие этого потока и жидкой фазы материала катода, возникающей при воздействии плазмы разряда на поверхность электрода, приводит к диффузии и взаимодействию углерода с материалом жидкой и твердой фазы подложки и механическому перемешиванию твердых частиц графита

в жидкости. Так как выброс частиц графита продолжается в период и после завершения разряда [71], то на поверхности катода, особенно в начале процесса обработки, образуется слой из мелкодисперсных частиц графита, часть которых внедряется в кристаллизирующийся расплав, а также заполняет впадины неровностей формирующейся поверхности.

Наличие большого количества ионов и возбужденных атомов углерода прежде всего активизирует процессы образования карбидов при ЭИЛ карбидообразующих металлов. а это наиболее интересный в практическом плане аспект, т.к. карбиды обладают высокой износо-, жаро- и коррозионной стойкостью.

3.5.2. ЭИЛ титана ВТ1-0 и сплавов ВТ6, ВТ3-1, ВТ14, ВТ23, ОТ4 графитом

В работе [72] на примере ЭИЛ графитом титана и его сплавов изучено образование карбидов при различных условиях обработки (варьировались энергия разряда W , удельное время обработки t_y и межэлектродная среда). Электроискровой графитизации подвергались титан ВТ1-0 и его сплавы ВТ6, ВТ3-1, ВТ14, ВТ23, ОТ4. В качестве анода использовались бруски из графитов марки МПГ-6 и ЭГ с поперечным сечением $2 \times 3 \text{ мм}^2$ и $3 \times 3 \text{ мм}^2$. Основная часть экспериментов проводилась на установке для ЭИЛ типа «Элитрон-22», а обработка на установке «ЭФИ-46А» использовалась как контрольная (эти установки различаются типом генераторов импульсов). Для сплава ВТ20 была проведена дополнительная обработка на механизированной установке с генератором типа «Корона-1103» и вращающимся электродом-инструментом. ЭИЛ осуществляли в воздухе, аргоне и под слоем жидкого азота. Методика фазовых и структурных исследований аналогична работе.

Фазовый анализ поверхностных слоев, сформированных в процессе ЭИЛ, показал, что во всем диапазоне используемых параметров разряда и удельного времени обработки в этих слоях наблюдаются в основном три фазы – Ti, TiC (вероятнее Ti (CN)) и графит (рис. 3.48). Хотя импульсные разряды в воздухе создают весьма благоприятные условия и для синтеза чистых нитридов и окислов титана за счёт образования плазмы разряда возбужденных молекул, атомов и ионов кислорода и азота.

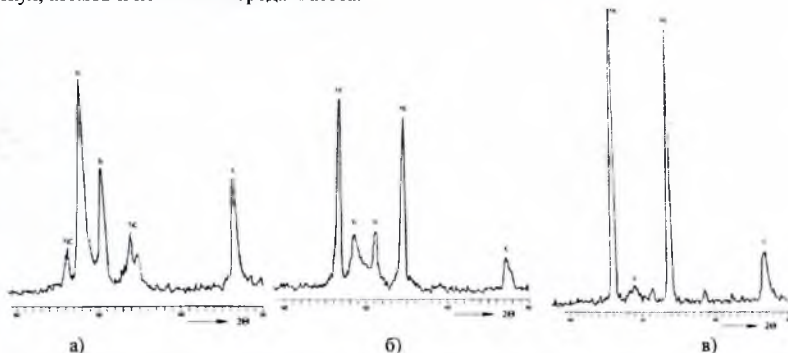


Рис. 3.48. Дифрактограммы, полученные с поверхностного слоя титанового сплава ВТ20 легированного графитом на установке «Элитрон-22» с удельным временем 1 мин/см^2 при различных значениях энергии разряда (W) и рабочего тока (I_p): а) $W=0,2 \text{ Дж}$; $I_p=0,75 \text{ А}$; б) $W=0,24 \text{ Дж}$; $I_p=1,1 \text{ А}$; в) $W=0,43 \text{ Дж}$; $I_p=2,0 \text{ А}$.

Очевидно, формирование такого состава связано с особенностями протекания процессов эрозии и переноса материала анода – графита на катод и его взаимодействия с титановой подложкой. Во-первых, благодаря интенсивным процессам диспергирования и сублимации анода – графита уже в начале процесса ЭИЛ на катоде в зоне воздействия разрядов появляется слой мелкодисперсного графита, который при дальнейшей обработке покрывает всю легируемую поверхность.

Последующие разряды протекают в этом слое и через него, который, возможно, и защищает жидкую фазу титана от интенсивного окисления. Во-вторых, наличие большой концентрации углерода в зоне появления жидкой фазы титана обеспечивает в первую очередь синтез TiC (хотя у титана более высокое сродство к кислороду) и диффузию углерода в титановую подложку (см. белый подслои на рис. 3.49, а)

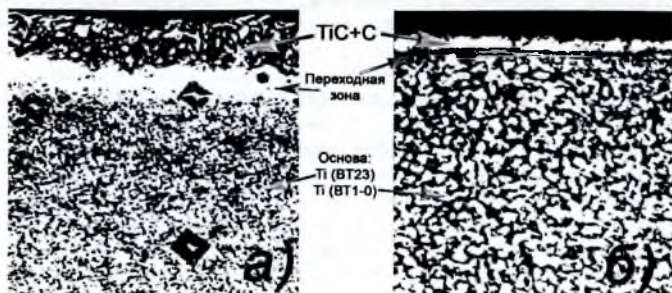


Рис. 3.49. Микрошлифы, полученные на образцах из титана BT23 (а) и BT1-0 (б), подвергнутых на установках “Элитрон-22” (а – $I_p = 2,2 \text{ A}$, $W = 0,50 \text{ Дж}$) и “Элитрон-14” (б – $W = 0,1 \text{ Дж}$).

Влияние концентрационных соотношений C:Ti и N:Ti на синтез карбидов и нитридов подтверждают термодинамические расчёты и экспериментальные данные, полученные в работе [73] при исследовании синтеза карбиднитридов в плазменном потоке с системой: Ti-O-N-C-N (система почти подобна нашей: Ti-O-N-C). В этих исследованиях показано, что увеличение соотношения C:Ti выше определённого предела приводит к появлению свободного углерода в синтезируемых соединениях, а уменьшение этого соотношения C:Ti < 2 к появлению окислов титана. Учитывая полученный в нашем эксперименте фазовый состав (рис. 3.49), можно предположить, что в этом случае соотношение C:Ti > 2.

Количество синтезированного в слое TiC увеличивается с ростом WU и в диапазоне $W = 0,3 \dots 0,45 \text{ Дж}$ ($I_p \sim (1,4 \dots 2) \text{ A}$) достигает максимальных значений практически у всех сплавов (рис. 3.54-2). В то же время количество титана в слое при этих же параметрах обработки изменяется незначительно (рис. 3.50, 1).

Очевидно, в этом диапазоне W, благодаря конвекционному и гидродинамическому перемешиванию, почти вся жидкая фаза титана реагирует с углеродом анода, образуя TiC. Дальнейшее увеличение W приводит к снижению количества TiC в формируемом слое и небольшому росту Ti, что при больших энергиях разряда связано с частичным распылением за пределы зоны воздействия канала разряда осевшего на поверхность катода графита и появлением большого количества жидкой фазы титана. Такая картина характерна для ЭИЛ во всех средах: воздухе, аргоне, жидком азоте.

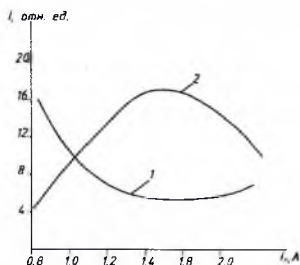


Рис. 3.50. Зависимость интенсивности линий (в относительных единицах) Ti (1) и TiC (2) от режимов обработки при ЭИЛ титана BT1-0 графитом МПГ-6; $t_p = 1 \text{ мин/см}^2$, среда воздух

В этом же диапазоне W зависимость количества TiC от удельного времени обработки носит экстремальный характер. Например, при $W \sim 0,32$ Дж максимум TiC наблюдается при $t_y \sim 1,5 \dots 2$ мин/см² (рис. 3.51). Максимальное содержание в слое TiC может быть достигнуто и при $W < 0,3$ Дж за счёт увеличения t_y (рис. 3.51, 2'), но в этом случае характер физических процессов, связанных с синтезом TiC, возможно несколько другой, чем описанный выше.

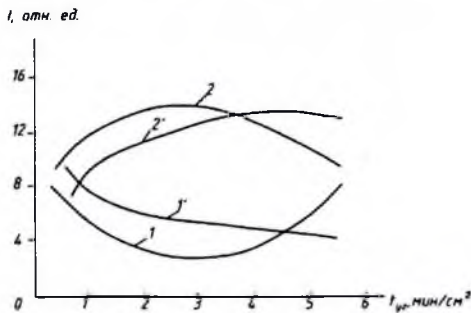


Рис. 3.51. Зависимость интенсивности линий (в относительных единицах) Ti (1, 1') и TiC (2, 2') от удельного времени обработки при ЭИЛ титана ВТ1-0 графитом МПГ-6; кривые 1, 2 - $I_p = 1,6$ А ($W_u = 0,32$ Дж); 1', 2' - $I_p = 1,1$ А ($W_u = 0,24$ Дж)

При небольших энергиях разряда (в нашем случае $W < 0,3$ Дж) значительную роль начинают играть накопительные процессы [52] за счёт увеличения t_y . Как показано в работе [74] в данном случае высокая концентрация и глубина проникновения элементов анода в катод в твёрдой фазе обеспечивается многократным воздействием импульсных разрядов. По мере воздействия разрядов идет насыщение приповерхностных слоёв титана углеродом с образованием твёрдых растворов углерода в титане и в конечном итоге появлением TiC в областях пересыщения твёрдых растворов. Предполагаемая область твёрдых растворов на шлифах выделяется в виде белой зоны (рис. 3.51, а), являющейся, очевидно, и зоной термического влияния. Послойная шлифовка и рентгенографирование показывают, что по мере удаления верхнего тёмного слоя (рис. 3.51, а) наблюдается изменение параметров решетки титана, обусловленных проявлением на рентгенограммах твёрдых растворов углерода и азота в титане.

Рассмотренный характер явлений обнаруживается практически при работе на всех установках и исследуемых сплавах титана. Следует отметить, что при используемых параметрах (режимах) ЭИЛ и вибрационном электроде-инструменте отмечается эрозия основы, при которой масса катода-детали в процессе ЭИЛ уменьшается (рис. 3.52).

При оптимизации энергетических параметров разряда и использовании вращающихся электродов-инструментов этот эффект можно свести к минимуму и он практически не будет влиять на характеристики формируемых слоёв. Эффект распыления подложки значительно уменьшался и даже исключался, когда применялся вращающийся вокруг своей оси стержневой графитовый электрод диаметром 4-5 мм при энергии разрядов не более 0,1 Дж. Несмотря на отрицательный массоперенос (что связано в первую очередь с частичным распылением подложки при её эрозии) ЭИЛ графитом позволяет получить защитные и упрочняющие слои толщиной до 15...20 мкм причём в определённом диапазоне $W \sim (0,01 \dots 0,3$ Дж) геометрические размеры деталей практически остаются неизменными. При $W < 0,1 \dots 0,2$ Дж и $t_y \sim 0,5 \dots 0,8$ мин/см² формируется относительно тонкие (5-10 мкм) равномерные слои с незначительным количеством дефектов. При больших значениях этих параметров формируются менее равномерные слои, выявляющиеся на микрошлифах в виде

темных зон с белыми включениями. Средняя микротвёрдость таких зон составляет 6-12 ГПа, а толщина 10-20 мкм.

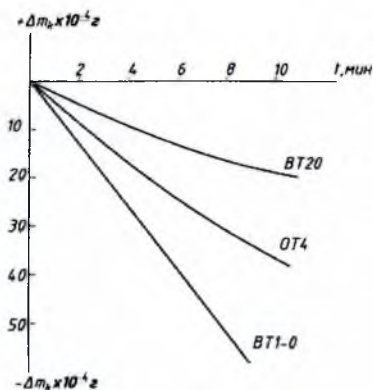


Рис. 3.52. Зависимость изменения массы катода-детали от времени ЭИЛ графитом различных титановых сплавов. Установка "Элитрон-22", $I_p = 2,0$ А ($W_u = 0,43$ Дж).

При необходимости увеличения толщины титановых деталей методом ЭИЛ возможно применение комбинированной обработки: предварительное ЭИЛ титановым анодом, а затем проведение процесса графитизации при меньших энергиях разряда, чем в первом случае.

Предварительная оценка некоторых эксплуатационных характеристик поверхностных слоёв, сформированных при ЭИЛ титана графитом, показала, что ЭИЛ титана VT1-0 графитом МПГ-6 повышает его коррозионную стойкость в серной кислоте при 800 °С на 2-3 порядка [75]. Износостойкость поверхностных слоёв с синтезированными карбидными покрытиями при сухом трении, оцененная по методике подобной для нитридных слоёв [76], повышается в 5-8 раз.

Рассмотренные исследования указывают на перспективность практического использования технологии на основе ЭИЛ титана графитом, что и подтверждают данные работы [77]. Механизированный процесс ЭИЛ титановых деталей из сплавов VT9 и VT20 с предварительной обработкой поверхностей катодов-деталей цилиндрическим электродом из графита марки МПГ-6 при энергии разрядов 0,1 Дж с удельным временем легирования 1 мин/см² (этот процесс условно можно назвать «пассивацией» поверхности) и последующей обработкой твёрдым сплавом T15K6 с таким же удельным временем обработки, но при энергии разрядов 0,5 Дж позволяет существенно снизить эрозию катода на начальном этапе ЭИЛ и формировать относительно равномерные по толщине слои из T15K6, достигающие около 50 мкм. В этой технологии очень важно положение осевого вращающегося электрода под определенными углами к нормали. Наиболее устойчивый процесс ЭИЛ обеспечивается при углах к нормали от 12 до 30 градусов [78].

3.6. ЭИЛ титана с формированием многокомпонентных покрытий

В [79] рассмотрен вопрос нанесения многокомпонентных никель-фосфорных покрытий на титане с помощью ряда современных методов, изучено проникновение углерода из метана, углекислого газа и глицерина в титан. Определены распределение атомов, фазовый состав и механические свойства диффузионной зоны после ЭИЛ. Показано, что использование сред с высоким содержанием углерода в процессе ЭИЛ металлов и сплавов позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства.

Ранее было показано, что в процессе ЭИЛ происходит введение в катод не только атомов элементов анода, но и компонентов газовой или жидкой среды, в которой производится обработка [80, 81]. Данный эффект может быть использован для модифицирования поверхности Ti. Фазовый состав покрытий на Ti, подвергнутых ЭИЛ в метане CH_4 , углекислом газе CO_2 при давлении в камере 0,1 МПа и углеродосодержащей жидкой среде глицерина, согласно формуле глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ [$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OH}$], содержит углерода около четверти атомного состава. Его температура кипения равна 563 К. Поэтому при действии искрового разряда повышение T , доходящее при жёстких режимах почти до $T_{\text{кль}}$ приводит к частичной диссоциации, протекающей при нагреве до предпереходных температур.

Эксперименты проводились на образцах, изготовленных из α -титана, титана, на поверхности которых было нанесено гальваническое никелевое покрытие толщиной ~ 10 мкм, и титане с нанесённым осаждением никель-фосфорным покрытием.

Вначале осуществляли никелирование в слабокислом электролите следующего состава: сернокислый никель NiSO_4 - 140 г, сернокислый натрий Na_2SO_4 50 г, сернокислый магний MgSO_4 - 30 г, поваренная соль NaCl - 5 г, борная кислота H_3BO_3 - 20 г, вода - 1000 г. Температура электролита - 18 - 25°C, плотность тока - 0,8-1 А/дм². Требуемое значение pH = 4,5 получали добавлением небольшого количества (капель) водного раствора аммиака. Слой никеля толщиной до 1 мкм при плотности тока 0,15 А/дм² оседает за 20 мин, а при 0,1 А/дм² - за 30 мин. При использовании радиоактивного изотопа Ni его вливали в готовый электролит в виде нескольких капель меченого по никелю сульфата NiSO_4 .

Затем, для нанесения никель-фосфорного покрытия толщиной от 10 до 40 мкм применялись последовательно химическое обезжиривание поверхности титана, сушка, пескоструйная обработка электрокорундом № 10, гибридная обработка в смеси HCl и H_2SO_4 в соотношении 1:1. После этого производилось химическое никелирование при $T = 87\text{-}92^\circ\text{C}$ в течение 2-3 часов в растворе следующего состава: 20 - 30 г/л NiSO_4 , 20-25 г/л гипофосфита натрия NaH_2PO_2 , 20-25 г/л аминокислоты (глицина) $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, 14-17 г/л уксуснокислого натрия $\text{CH}_3\text{-COONa}$, 0,002 - 0,003 мг/л этилмочевины $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$. Полученное покрытие состояло из пересыщенного раствора фосфора в никеле, а после отжига в течение 1 часа при 300 - 350 °C возникали 2 фазы: твёрдый раствор фосфора в никеле (ГЦК- решётка) и ~ 15 % дисперсного (менее 0,05 мкм) фосфида никеля Ni_3P с тетрагональной симметрией (рис. 3.53). Диффузионная зона между покрытием и подложкой при столь низких температурах и малых временах составляла сотые доли микрона. Интерметаллические фазы не возникали.

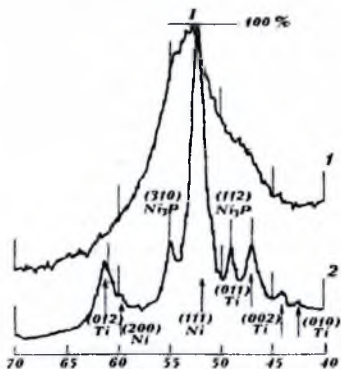


Рис. 3.53. Рентгенограммы образцов с никель-фосфорным покрытием на титане в исходном состоянии (1) и после часового отжига при 573 К (2).

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовали промышленную установку "Элитрон-22", состоящую из генератора импульсных токов и блока. Энергия искрового разряда составляла W 0,9 и 6,4 Дж. Частота следования разрядных импульсов $\nu > 60$ Гц. Длительность импульса T_i составляла 200 мкс. В экспериментах применяли бесконтактный метод легирования, при котором варьировалась величина межэлектродного промежутка МЭП от 0,5 до 2 мм.

Время обработки единицы площади 1 см^2 составляло 1 минуту ($t_{\text{об}} = 1 \text{ см}^2/\text{мин}$). Эксперименты проводили в специальной камере, куда помещали соответствующие среды. При исследовании проникновения атомов углерода и его локализации среда была меченой по углероду. Для всех экспериментов анод был изготовленным из графита, но при определении подвижности атомов углерода использовали анод, содержащий равномерно распределенный изотоп углерода ^{14}C (β , 150 кэВ, 5000 лет). Для металлов мечеными атомами служили нанесённые на поверхность слои (до 1 мкм) изотопов титана ^{48}Ti (электронный захват ϵ , 75,3 кэВ, 60 лет) и ^{63}Ni (β , 65 кэВ, 125 лет).

Исследования процессов взаимодействия Ni и Ti с углеродом анода и сред проводили методами, основанными на применении р/а изотопов, рентгеноструктурным и микродюрметрическим анализами, мессбауэровской спектроскопии.

Проведенные эксперименты показали, что при обработке титана титановым анодом в среде углекислого газа на поверхности и по толщине формирующегося покрытия наблюдаются 2 фазы: карбид титана TiC и раствор внедрения углерода в титане α -Ti, то есть одновременно с образованием покрытия происходит растворение углерода в титане (α -Ti) и упорядочение твёрдого раствора (TiC). Концентрация углерода в тонком приповерхностном слое достигает почти 60 %, а концентрация O ещё выше (рис. 3.54), что является следствием его большего содержания в среде.

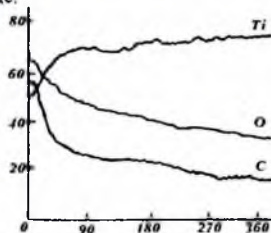


Рис. 3.54. Распределение O и C, поступающих из среды CO_2 , по глубине диффузионной зоны титана при обработке титановым анодом ($E_{\text{д}}=0,9$ Дж, $T_{\text{д}}=200$ мкс, $T = 10$ с, $l_{\text{ЭЛ}} = 2$ мм)

При проникновении углерода из глицерина при обработке по режиму 0,9 Дж, 200 мкс, $1 \text{ см}^2/\text{с}$, $l_{\text{ЭЛ}} = 2$ мм в слое до 200 нм, т.е. непосредственно на поверхности концентрация C составляет почти 90 %, преимущественно находящегося в карбидах, что несомненно связано с большей плотностью среды. Так как эта фаза мелкодисперсна, то различие в содержании углерода в разных точках на поверхности не превышает 5 %. Разброс микротвёрдости по поверхности составил не более 5-7 %. Максимальное значение $H_{\text{и}} \sim 8,7$ ГПа, что почти в 3 раза выше $H_{\text{и}}$ титана в исходном состоянии.

Поскольку в процессе ЭИЛ происходит не только образование фаз, но и одновременно с образованием их распад, высвободившиеся атомы углерода мигрируют в глубь титана, также образуя твердый раствор и карбид титана, количество которых спадает с глубиной. Описать полученный профиль можно достаточно корректно с помощью экспоненциальной зависимости концентрации от квадрата глубин проникновения.

При обработке титана с исходным никелевым покрытием в глицерине графитным анодом образуется многофазная система. В таком покрытии и диффузионной зоне присутствуют твёрдые растворы титана и углерода в никеле, углерода и никеля в титане, карбид титана TiO с ГЦК решёткой типа NaCl и периодом решётки a , равным 0,4321 нм.

Литература к главе 3

1. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твёрдом теле. М.: Наука 1976. 339 с.
2. Верхотуров А.Д., Rogozinskaya A.A., Тимофеева И.И. Формирование упрочнённого слоя при электронном легировании сталей и титановых сплавов. Киев: Общество "Знание" УССР Металлургия. 1979. 28 с.
3. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычёв Б.С. Электронное легирование металлических поверхностей. Киев: Наук. Думка. 1976. 220 с.
4. Михайлов В.В. Исследование особенностей электронного легирования титана и его сплавов. Автореф. дис. канд. техн. наук, ИПМ АН УССР, Киев. 1977, 22 с.
5. Муравьев В.И., Бахматов П.В., Долотов Б.И., др. Обеспечение надёжности конструкций из титановых сплавов. М.: «Эком». 2009. 752 с.
6. Пилянкевич А.Н., Падерно В.Н., Верхотуров А.Д. и др. Структурные особенности поверхностных слоёв после электронного легирования титанового сплава ВТ-18 алюминием на жёстком режиме // Электронная обработка материалов. 1980, № 1. С. 30-33.
7. Лазаренко Б.Р., Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., др. // Электронная обработка материалов. 1977, 3. С. 28-33.
8. Верхотуров А.Д. Научные основы формирования легированного слоя и создания электродных материалов при электронном легировании. Дисс. д.т.н. Киев: ИПМ НАНУ. 1984. 542 с.
9. Лазаренко Б.Р., Гитлевич А.Е., Фурсов С.П., Михайлов В.В., Маркус М.М. Некоторые особенности электронного легирования титана алюминием и никелем // Электронная обработка материалов. 1974, 1. С. 29-32.
10. Лазаренко Н.И. / Сб.: Электронная обработка металлов, вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1957.
11. Лазаренко Н.И. / Сб.: Электронная обработка металлов, вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
12. Фролов В.В., Винокуров В.А., Волченко В.И., В. А., др. Теоретические основы сварки. М., «Высшая школа», 1970. XX с.
13. Пилянкевич А.Н., Падерно В.Н., Верхотуров А.Д., Мартыненко А.Н. Исследование структуры поверхности электродов при электронном легировании титанового сплава ВТ18 никелем // Электронная обработка материалов. 1982, 5. С. 30-33.]
14. Ерёмко В.Н. Многокомпонентные сплавы титана. Киев: Изд-во АН УССР, 1962. 210 с.
15. Степанова Т.П., Красноярский В.В., Томашов Н.Д. Исследование электрохимических характеристик сплавов на основе железа и титана в речной воде при высоких анодных потенциалах // Труды координационных совещаний по гидротехнике. Л.: Энергия, 1975. Вып. 100. С. 96.
16. Степанова Т.П., Красноярский В.В., Томашов Н.Д., Дружинина И.П. Влияние никеля на анодное поведение титана в речной воде // Защита металлов. 1978, т. 14. С. 169.
17. Казарин В.И., Томашов Н.Д., Михеев В.С., Гончаренко Б.А. Влияние никеля на электрохимические и коррозионные свойства титана в кислых растворах хлористого натрия // Защита металлов. 1976. т. 12. С. 268.
18. Томашов Н.Д., Казарин В.И., Михеев В.С., Гончаренко Б.А. Влияние рутения на электрохимическое и коррозионное поведение титана и сплавов системы титан-никель в кислых хлоридных растворах // Защита металлов. 1976, т. 12. С. 537.
19. Томашов Н.Д., Красноярский В.В., Ипатова Т.Н., др. Электрохимическое поведение титановых анодов после ЭИЛ никелем // Защита металлов. 1981. Т. 17, 5. С. 520-523.]
20. Рискин И.В., Гагуа Г.Ш., Богоявленская М.Л. Состав и электрические характеристики покрытия Ni/Ti, полученного методом электронного легирования // Защита металлов. 1981. Т. 27, 5. С. 774-777.
21. Лазаренко Б.Р., Гитлевич А.Е., Фурсов С.П., Михайлов В.В., Маркус М.М. Некоторые особенности электронного легирования титана алюминием и никелем // Электронная обработка материалов. 1974, № 1, с. 29.
22. Рискин И.В., Тимонин В.А., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В. // Защита металлов. 1982, т. 17. С. 3.
23. Казарин В.И., Томашов Н.Д., Михеев В.С., др. // Защита металлов. 1976, т. 12, № 3. С. 268.
24. Sedrics A.I., Green I.A., Novak D.L. // Corrosion (USA), 1972, v. 28, № 4, p. 137.
25. Степанова Т.П., Красноярский В.В., Томашов Н.Д., др. // Защита металлов. 1978, т. 14, № 2. С. 169.
26. Рискин И.В., Тимонин В.А. XXXXXXXXXXXX // Защита металлов. 1979, т. 15, № 2. С. 169.
27. Лазаренко Б.Р., Гитлевич А.Е., Фурсов С.П., Михайлов В.В., др. Некоторые особенности электронного легирования титана алюминием и никелем // Электронная обработка материалов. 1974, 1. С. 29-32.

28. Николенко С.В., Верхотуров А.Д., Коваленко С.В. Поверхностная обработка титанового сплава BT-20 электронным легированием // Перспективные материалы. 2002, 3. С. 13-19.
29. Палатник Л.С., Люличев А.Н. Применение спектрального анализа к исследованию паробразной фазы, возникающей при электроискровой обработке металлов. // Журнал технической физики. 1956. Том 26. 64. С. 839-849.
30. Намитоков К.К. Электроэрозионные явления. М.: Энергия, 1978, 456 с.
31. Намитоков К.К. Об агрегатном состоянии, составе и строении продуктов электрической эрозии металлов / Кн.: Физические основы электроискровой обработки материалов. М.: "Наука", 1966. С. 86-109.
32. Намитоков К.К. О соотношении пароподобной и жидкой фаз в продуктах электрической эрозии металлов // Укр физ журнал. 1962, № 10. С. 1136-1139.
33. Красюк Б.А. Исследование порошков – продуктов эрозии электроискровой обработки / Сб.: Электроискровая обработка металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 126-132.
34. Электроискровое легирование поверхности титанового сплава BT-1 алюминием, цирконием. Николенко С.В., Пячин С.А., Пугачевский М.А. // Электронная обработка материалов. 2008, 5. С. 35-40.
35. Ткаченко Ю.Г., Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., др. Трение и износ покрытий, полученных электронным легированием поверхности сплава титана переходными металлами // Электронная обработка материалов. 1976, 2. С. 28-31.
36. Сычѳв В.В., Ткаченко Ю.Г., Ковальченко М.С. Установка для исследования высокотемпературных процессов трения и износа в вакууме и газовых средах // ФХММ. 1971, № 5, 77-78.
37. Семѳнов А.П. Трение и адгезионное взаимодействие тугоплавких материалов при высоких температурах. М., «Наука», 1972. XX с.
38. Носовский И.Г. Влияние газовой среды на износ металлов. Киев: Техника, 1968. XX с.
39. Рискин И.В., Кадралиев М.И., Тутаев Г.П. Коррозионные разрушения титанового оборудования и трубопроводов под действием токов утечки в производствах хлора электролизом растворов поваренной соли // Сб.: Коррозионностойкие металлургические конструкционные материалы и их применение. М., Изд-во ЦДНТИ, 1974. С. 88-91.
40. Posey F.A., Bohlman E.G. Pitting of titanium alloys in saline waters // Desalination, N 3, 1967, 269-279.
41. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. М.-Л.: «Химия», 1966, 429-430.
42. Якименко Л.М., Коханов Г.Н., Веселовская И.Е., др. Исследование электрохимического поведения титана и некоторых других металлов при электролизе хлоридных растворов // Химическая промышленность. 1962, № 1. С. 43-47.
43. Рискин И.В., Зуева Н.А., Кадралиев М.И., Тутаев Г.П. Коррозионная стойкость титановых сплавов в условиях воздействия анодных токов утечки / Сб.: Новые коррозионностойкие сплавы для химического машиностроения. Рустави: 1975, С. 26-27.
44. Sedrics A.J. Futer observations of the electrochemical behaviour of Ti-Ni alloys in acidic chlorid solutions // Corrosion (USA), 29, N 2, 1973, 64.
45. Рискин И.В., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., др. Коррозионное и электрохимическое поведение титана с покрытиями, полученными методом электроискрового легирования, в растворах NaCl, насыщенном хлором // ЭОМ. 1978, 6. С. 25-28.
46. Лазаренко Н.И. Изменение исходных свойств поверхности катода под действием искровых электрических импульсов, протекающих в газовой среде // Кн.: Электроискровая обработка металлов, вып. 1. М.: Изд-во АН МССР, 1957. С. 70-94.
47. Коррозия и защита химической аппаратуры, т. 6. (Справочник). М.: Химиздат, 1972. 14 с.
48. Корниенко Л.П., Чернова Г.П., Михайлов В.В., Гитлевич А.Е. Использование метода электроискрового легирования для повышения коррозионной стойкости поверхности титана // ЭОМ. 2011, 1. С. 14-23.
49. Томашов Н.Д. Титан и коррозионно-стойкие сплавы на его основе. М.: Металлургия, 1985. 80 с.
50. Пономарѳв А.И., Быковская Ю.И., Веселаго Л.И. Анализ сплавов на основе ниобия, титана, хрома. М.: Наука, 1979. С. 26-28, 169-170.
51. Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Чукаловская Т.В. О накоплении палладия в сплавах титан-палладий при их коррозии и самопассивации в серной кислоте. Исследование процессов самопассивации сплавов Ti-Pd и накопления палладия на их поверхности при коррозии в растворах серной кислоты // Защита металлов. 1971, 7 (3). С. 279-283.
52. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинѳв: Штинца, 1985. 196 с.

53. Чернова Г.П., Корниенко Л.П., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., др. Влияние условий электроискрового легирования поверхности титана палладием на состав образующихся фаз и коррозионную стойкость титана // Защита металлов. 1988, 24 (1). С. 53-59.
54. Корниенко Л.П., Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Электрохимическое и коррозионное поведение интерметаллидов состава Ti₂Pd и TiPd и титана с электроискровыми палладиевыми покрытиями // Защита металлов. 1993, 29 (3). С. 359-367.
55. Корниенко Л.П., Томашов Н.Д., Чернова Г.П., др. Влияние условий электроискрового легирования (состава газовой среды и способа электросканирования) на коррозионную стойкость палладированного титана // Электронная обработка материалов. 1992, (2). С. 9-12.
56. Чернова Г.П., Корниенко Л.П., Гитлевич А.Е., др. Влияние отжига на коррозионное поведение титана с электроискровыми палладиевыми покрытиями // Защита металлов. 1990, 26 (3). С. 433-437
57. Корниенко Л.П., Дураджи В.Н., Чернова Г.П., Гитлевич А.Е., др. Повышение коррозионной стойкости титана с электроискровым палладиевым покрытием путем анодно-плазменного нагрева в водном электролите // Защита металлов. 2003, 39 (1). С. 45-52
58. Касаткин Э.В., Потапова Г.Ф., Яковлева А.А., др. Возможность применения электроискрового легирования для создания стойких и эффективных электродов в электрохимических процессах // Электронная обработка материалов. 1978, № 6. С. 28-33.
59. Фиошин М.Я., Раков А.А., Казакова Л.Я., др. Авторское свидетельство СССР № 164250 // Бюллетень изобретений и открытий. 1964, № 15.
60. Якименко Л.М. Новые анодные материалы для промышленной электрохимии // Химическая промышленность. 1973, № 3. С. 198.
61. Дамаскин Б.Б. / Сб.: Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1965. С. XX
62. Поспелова Я.В., Раков А.А., Веселовский В.Я. Изучение состояния поверхности платинового и родиевого электродов в H₂SO₄ при высоких анодных потенциалах методом радиоактивных индикаторов // Электрохимия. 1969, т. 5, № 11. С. 1318.
63. Шимонис Я.В., Раков А.А., Веселовский В.И. Влияние различных электрохимических факторов на процесс синтеза HClO₄ // Электрохимия. 1970, т. 6, № 2. С. 169.
64. Веселовский В.И., Раков А.А., Касаткин Э.В., др. Механизм процессов электрохимического синтеза при высоких кислородных потенциалах / Сб.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: «Наука», 1972. 132 с.
65. Раков А.А., Веселовский В.И., Касаткин Э.В., др. Применение титанового электрода, покрытого сплавом титан-платина в процессах электрохимического синтеза окислителей // Журнал прикладной химии. 1977, № 2. С. 334.
66. Кузнецова Е.Г., Борисова Т.И., Веселовский В.И., др. Зависимость электрохимического поведения титан- платиновых сплавов в растворах серной кислоты от их химического состава и структуры // Электрохимия. 1968, т. 4, № 8. С. 899.
67. Федотьев Я.Я., Варыпаев В.Я. Поведение нитрат-иона на платине // Журнал прикладной химии, 1958, т. 31, № 3. С. 434.
68. Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е. Применение графита в электроискровых технологиях // ЭОМ. 2010, 5. С. 37-44.
69. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978. 142 с.
70. Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е., Иванов А.Н., др. Превращение в поверхностных слоях сплавов железа при электроискровом легировании графитом // Электронная обработка материалов. 1986, № 4. С. 23-27.
71. Михайлюк А.И. Влияние электроискрового легирования металлических поверхностей на их износостойкость. Автореферат дисс. канд. техн. наук. Москва, 1990. 16 с.
72. Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Казак Г.Ф. Особенности электроискрового легирования титана графитом / Сб. ИПФ АН Молдовы, Кишинёв, Ясский технич. ун-т, Румыния. Интернет-ресурс. cimul.com/ru/pages/analytics/durificat/.
73. Залите И.В., Палчевскис Э.А., Грабис Я.П., др. Образование карбонитридных фаз титана в высокотемпературном потоке азота // ФХОМ. 1980, № 1. С. 62-66
74. Гитлевич А.Е., Топала П.А., Мазанко В.Ф., др. Массоперенос в поверхностных слоях стали и титана при многократном воздействии импульсных разрядов. // Электронная обработка материалов. 1989, № 6. С. 20-23.

75. Бандуркин В.В., Гитлевич А.Е., Чукаловская Т.В. Электрохимическое и коррозионное поведение карбидных и нитридных покрытий на титане, полученных методом электроискрового легирования // Электронная обработка материалов. 1992, № 1. С. 51-54.
76. Гитлевич А.Е., Димитрова Г.И., Пушкина Т.В., др. Образование нитридов при электроискровом легировании титана и его сплавов // Электронная обработка материалов. 1991, № 2. С. 12-17.
77. Михайлов В.В., Бачу К.А., Пасинковский Е.А., Перетятку П.В. К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов // Электронная обработка материалов. 2006, № 3. С. 109-111.
78. Михайлов В.В., Кулаков В.П., Носков Ю.Г. Способ электроэрозионного нанесения покрытий. Пат. ССРСР № 1362577. Бюл. № 48 от 30.12.87. (<http://www.cimul.com/ru/pages/analytics/durificat/>)
79. Перетятку П.В., Мазанко В.Ф., Герцрикен Д.С., др. Взаимодействие титана и никеля с углеродом при электроискровом легировании в углеродсодержащих средах // 9-ая Международная конференция «Взаимодействие излучений с твёрдым телом», 20-22 сентября 2011 г., Минск, Беларусь. С. XX
80. Арсенюк В.В., Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Перетятку П.В., Михайлов В.В. // Металлознание та обробка металов. 2002, 4. С. 3.
81. Верхотуров А.Д. Технология ЭИЛ металлических поверхностей. Киев: Техника, 1982. 181 с.

ГЛАВА 4. ЭИЛ титана и его сплавов карбидами, боридами и твёрдыми сплавами

4.1. ЭИЛ титана и его сплавов карбидами и боридами

Карбиды, бориды переходных металлов IV-VI групп, а также твёрдые сплавы на основе карбидов, обладают износостойкостью, жаростойкостью. В связи с этим представляет интерес в качестве электродных материалов для ЭИЛ титана и его сплавов. Кроме того, эти материалы обладают меньшей активностью по сравнению с металлами при взаимодействии с титаном, что должно обеспечить лучшие условия формирования ЛС. Ниже приведены экспериментальные данные по ЭИЛ титана и его сплавов карбидами, боридами, твёрдыми сплавами. В некоторых случаях для сравнения приведены данные при ЭИЛ металлами.

4.1.1. ЭИЛ титана и его сплавов карбидами в различных межэлектродных средах

В [12] изучалась эрозия анода из карбидов переходных металлов IV-VI групп: TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr₃C₂, Mo₂C, WC и коэффициент переноса эродированного материала при ЭИЛ титана.

Обработка осуществлялась с помощью установки ЭФИ-10М на режиме: $J_{кз} = 4,5 \text{ А}$, $U_{кк} = 75 \text{ В}$, $C = 320 \text{ мкФ}$ в среде аргона, гелия, воздуха и в вакууме $5 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ Катодом служили образцы из йодидного титана размером $15 \times 15 \times 5 \text{ мм}$. Удельное время ЭИЛ составляло 1 мин/см^2 . Через каждые 2 минуты в ходе процесса определялось изменение веса анода и катода. После ЭИЛ образцы подвергались металлографическому анализу и измерялся гранулометрический состав продуктов эрозии.

Карбиды переходных металлов готовились методом горячего прессования. Образцы после спекания отжигались с целью снятия остаточных напряжений в вакуумной печи ТВВ-5 в графитовых контейнерах при давлении $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ в интервале температур 1400-2300 °С. Выдержка при конечной температуре составляла 8-10 часов, а скорость охлаждения $60 \text{ }^\circ\text{C/час}$ до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением вместе с печью. Основные характеристики исходных материалов приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Химический состав и характеристики исследуемых образцов карбидов металлов IV-VI групп

Карбид	Химический состав, вес. %			Период решётки a , Å	Пористость, %	Микротвёрдость, кгс/мм ²
	С _{общ}	С _{своб}	Me + С _{общ}			
TiC _{0,96}	19,38	0,25	99,82	4,331	1-3	3050 ± 120
HfC _{0,98}	6,12	0,16	99,72	4,639	6-8	2750 ± 80
VC _{0,88}	17,1	0,24	99,86	4,165	3-5	2420 ± 100
NbC _{0,99}	11,31	0,18	99,92	4,475	4-7	2200 ± 120
TaC _{0,99}	6,22	0,12	99,84	4,455	8-10	1800 ± 100
ZrC _{0,98}	11,31	Не обнаружено	99,76	4,694	2-6	2850 ± 110
Cr ₃ C ₂	13,18		99,94	2,896	1-3	1300 ± 80
Mo ₂ C	5,78		99,81	3,006	3-6	1420 ± 100
WC	6,06		99,86	2,900	2-4	1750 ± 60

Данные по эрозии материала анода, привесу катода, коэффициенту переноса представлены в табл. 4.2.

Изучение изменения эрозии материала анода показало, что её величина уменьшается при переходе от карбидов металлов IV группы к карбидам металлов VI группы независимо от применяемой межэлектродной среды. Величина коэффициента переноса изменяется в обратном направлении, при этом наименьшим коэффициентом переноса обладают карбиды титана и циркония.

Таблица 4.2. Величины эрозии карбидов переходных металлов при ЭИЛ (ЭФИ-10, IV режим при 2 мин/см²)

Материал анода	В воздухе			В аргоне			В гелии			В вакууме		
	Δ_a	γ_c	$\xi_c, \%$	Δ_a	γ_c	$\xi_c, \%$	Δ_a	γ_c	$\xi_c, \%$	Δ_a	γ_c	$\xi_c, \%$
	10 ⁻⁴ г-моль			10 ⁻⁴ г-моль			10 ⁻⁴ г-моль			10 ⁻⁴ г-моль		
TiC	34,2	0,87	2,4	12,7	0,57	4,5	11,3	0,57	5,0	8,45	1,07	12,7
ZrC	29,0	1,21	2,4	7,1	0,79	11,2	4,4	0,36	8,2	3,60	0,70	19,5
HfC	2,5	0,99	25,2	2,29	1,02	44,5	1,94	0,86	44,0			
VC	13,8	1,32	10,4	11,15	1,35	11,7	7,30	0,90	12,3			
NbC	4,17	1,04	25,0	3,0	0,9	30,0	3,86	1,12	30,0	2,3	0,54	23,4
TaC	3,0	1,32	44,0	4,84	1,31	27,0	2,93	0,89	30,4			
Cr ₇ C ₂	4,36	0,95	22,0	3,48	1,03	30,0	2,3	0,69	29,0	1,038	0,75	72,0
Mo ₂ C	4,17	1,25	30,0	3,07	0,64	21,0	3,28	1,0	30,4	1,700	0,87	49,0
WC	3,53	1,10	31,2	2,76	1,10	40,0	2,16	1,65	76,0	0,840	0,62	74,0

Δ_a эрозия анода; γ_c привес катода. К коэффициент переноса

Как показано в [1] в связи с высокой долей локализованных электронов в карбидах по сравнению с металлами при ЭИЛ титана не наблюдается его схватывание с карбидами. В связи с этим не наблюдается эрозия катода (титана) как это было при ЭИЛ металлами [2]. При ЭИЛ карбидами подложек из титана с режимами 0,1; 1,0; 6,0 Дж наблюдаются только положительные значения привеса катода (рис. 4.1).

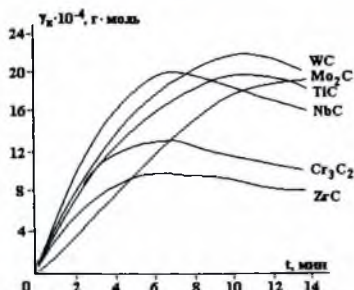


Рис. 4.1. Зависимость привеса титанового катода от времени электроискрового легирования некоторыми карбидами переходных металлов IV-VI групп (ЭФИ-10М, 4-й режим, вибрирующий анод)

Однако при использовании в качестве анодов ЭИЛ известных металллокерамических твёрдых сплавов типа ВК и ТК, изготовленных на основе карбидов вольфрама и титана, которые содержат в качестве связки кобальт, активность титанового катода вновь повышается именно за счет взаимодействия с кобальтом. Это приводит к увеличению эрозии на начальном этапе электроискрового легирования, что необходимо учитывать при упрочнении деталей из титановых сплавов, поскольку в результате эрозии титановой подложки могут измениться (уменьшиться) её геометрические размеры.

Высокая хрупкость карбидов переходных металлов связана с тем, что в процессе их образования возникают жёсткие направленные связи между атомами металла и углерода. Прочность и жёсткость таких связей определяется особенностями электронного строения карбидообразующего металла и углерода. В процессе формирования карбидов атомы углерода стремятся к образованию квазиустойчивой sp³-конфигурации за счёт нелокализованной части валентных электронов металла [3].

Металлы IV группы, имея наибольшую долю делокализованных электронов, передают их на стабилизацию sp^3 -конфигураций атомов углерода. Поэтому их карбиды имеют высокий статистический вес атомов с устойчивыми sp^3 -конфигурациями и, соответственно, повышенную хрупкость и сравнительно большие значения эрозии (рис. 4.2). В продуктах эрозии этих карбидов наблюдаются преимущественно частицы хрупкого разрушения размером до 2 мкм.

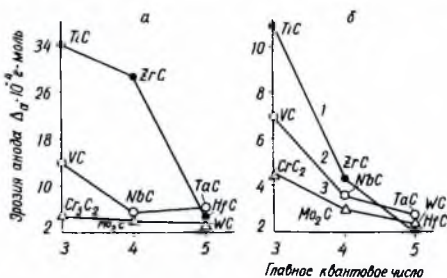


Рис. 4.2. Зависимость эрозии карбидов переходных металлов IV-VI групп от главного квантового числа d-электронов карбидообразующего металла при упрочнении в воздухе (а) и гелии (б)

В ряде работ по размерной электроискровой обработке карбидов [4, 5] показано, что на процесс их электрической эрозии существенно влияет хрупкое разрушение, которое преобладает для карбидов металлов IV группы. Это должно проявляться в большей мере при ЭИД, так как в процессе обработки хрупкое разрушение усиливается за счёт вибрации и механического взаимодействия электродов.

При контакте частиц хрупкого разрушения с поверхностью катода не происходит их прочного взаимного соединения. В ряде случаев наблюдается их прилипание, которое в дальнейшем легко устраняется механическим путём. Это обуславливает низкий коэффициент переноса, не превышающий 20 % для данных условий обработки.

При образовании карбидов металлов VI группы, в связи с высокой степенью стабилизации валентных электронов карбидообразующего металла, связь Me-C значительно ослабевает. Поэтому данные карбиды имеют небольшой статистический вес устойчивых sp^3 -реконфигураций, что обуславливает повышенную пластичность по сравнению с карбидами металлов IV группы, а следовательно, и сравнительно низкие значения эрозии (рис. 4.2). По этой причине коэффициент переноса металлов VI группы карбидов наибольший, а для WC при упрочнении в гелии достигает 76%. В продуктах эрозии карбидов металлов VI группы имеется значительно большее количество частичек, образовавшихся из жидкой и паровой фаз. Кроме того, частицы хрупкого разрушения по размерам на порядок и более меньше аналогичных частиц карбидов металлов IV группы.

Условия формирования упрочненного слоя в данном случае более благоприятные, так как возрастает количество паровой и жидкой фаз, а мелкие частицы хрупкого разрушения, попадая в жидкую ванну, образуют относительно равномерную механическую смесь с материалом катода.

С течением времени в процессе обработки коэффициент переноса карбидов уменьшается, что можно связать с появлением остаточных напряжений, приводящих к увеличению доли хрупкого разрушения. Наиболее интенсивно уменьшается коэффициент переноса у более хрупких карбидов металлов IV группы.

Как следует из табл. 4.2, эрозия в инертных средах и вакууме значительно меньше, а коэффициент переноса выше, чем при упрочнении на воздухе, за счёт уменьшения доли хрупкого разрушения в процессе обработки.

Таким образом, наибольшая эрозия и наименьший коэффициент переноса независимо от межэлектродной среды наблюдаются при электроискровом упрочнении титана карбидами

металлов IV группы, что связано с преобладающим влиянием хрупкого разрушения в процессе легирования.

4.1.2. Закономерности эрозии карбидов и боридов при ЭИЛ титана, а также Nb

Одним из перспективных направлений применения карбидов и боридов является использование их в качестве покрытий быстроизнашивающихся поверхностей деталей машин и механизмов. В этом аспекте заслуживает внимания метод ЭИЛ, позволяющий наносить на обрабатываемую поверхность любые токопроводящие материалы, в том числе тугоплавкие соединения. Однако недостаточная изученность эрозионных свойств карбидов и боридов и закономерностей формирования ЛС ограничивает широкое применение этих материалов в качестве легирующих электродов.

В настоящем разделе исследовались закономерности эрозии карбидов (TiC , ZrC , NbC , Cr_3C_2 , Mo_2C , WC) и боридов (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , CrB_2 , Mo_2B_3 , W_2B_5) при ЭИЛ титана и других переходных металлов IV-VI и VIII групп [6]. Обработка осуществлялась на установках "ЭФИ-Электром-10" (III и IV режимы: $J_{кк} = 3,4$ А; $U_{кк} = 43$ В) в воздухе и аргоне; удельное время ЭИЛ τ составляло 1-10 мин/см². Компактные образцы анодов из карбидов и боридов переходных металлов готовились методом горячего прессования с последующим отжигом и электроискровым вырезанием до размеров 15x5x5 мм.

Согласно гипотезе об электротермической природе разрушения материалов электродов в искровом разряде [7-9], получившей наибольшее признание, можно утверждать, что эрозия электродов при ЭИЛ определяется прочностью их материала при комплексном воздействии импульсных тепловых и механических нагрузок. Установлено, что при ЭИЛ на поверхности анода образуются три зоны: зона испарения, плавления и периферийная (зона хрупкого разрушения). Для ряда материалов найдена качественная зависимость между величиной их эрозии в условиях электроискровой размерной обработки и теплофизическими константами, характеризующими прочность межатомной связи. Можно ожидать, что эти закономерности будут наблюдаться и при ЭИЛ.

Значения эрозии анодов из металлов, как было показано в работе [9], вполне удовлетворительно коррелируют с температурой плавления; при этом с повышением последней эрозия металлов уменьшается.

Из представленной на рис. 4.3 зависимости значений эрозии анодов из карбидов и боридов переходных металлов от температур их плавления видно, что в случае боридов отмечается общая тенденция к увеличению эрозии при возрастании температуры плавления; для карбидов такой четкой зависимости не наблюдается. Следовательно, температура плавления не может служить критерием для определения эрозионной стойкости тугоплавких соединений в процессе ЭИЛ. Можно предположить, что эрозию карбидов и боридов при использовании их в качестве анода при ЭИЛ определяют в большей мере другие физико-химические свойства, которые более непосредственно характеризуют прочность связи атомов в решетке.

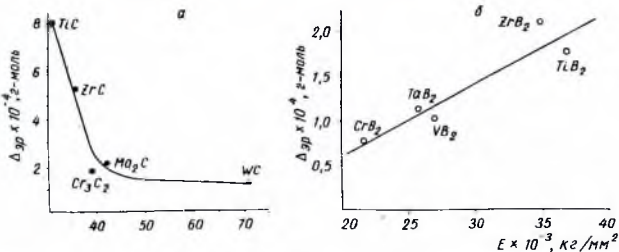


Рис. 4.3. зависимость эрозии материала анода от модуля упругости E его материала: а) при упрочнении Ti карбидами переходных металлов, $\tau = 2$ мин; б) при упрочнении Nb боридами переходных металлов, $\tau = 1$ мин

Различные материалы, применённые в качестве анода, отличаются не только интенсивностью эрозии, но и её характером. Об особенностях разрушения анода можно судить по продуктам эрозии и виду эрозионной поверхности. Гранулометрический анализ продуктов эрозии карбидов и боридов показал, что в каждом случае можно обнаружить частицы трёх видов: шарообразные, не шарообразные со сглаженными очертаниями и частицы с рваными краями. Соотношение частиц различной формы и их размер в значительной мере зависят от материала легирующего электрода. При упрочнении карбидами и боридами металлов IV группы наблюдаются преимущественно частицы с рваными краями, имеющие размеры до 4-1,0 мм, количество же мелких частиц шарообразной формы незначительно. В продуктах эрозии карбидов и боридов металлов V-VI групп относительное количество частиц неправильной формы со сглаженными очертаниями и частиц шарообразных значительно возрастает. Однако в общем объёме продуктов эрозии частицы, образовавшиеся в результате хрупкого разрушения, все же преобладают. Поэтому для установления закономерностей эрозии карбидов и боридов в процессе ЭИЛ необходимо рассмотреть свойства, определяющие их хрупкость.

Карбидам и боридам, как и другим металлоподобным соединениям, свойственна высокая хрупкость, т.е. почти полное отсутствие способности к пластической деформации при комнатной температуре, что связано с резким ограничением области взаимных перемещений структурных элементов решётки без разрыва связи, приводящим к уменьшению их способности к релаксации упругих напряжений. Мерой способности карбидов и боридов к релаксации упругих напряжений можно считать среднеквадратичные смещения центров структурных комплексов в их решётках [9].

Зависимость эрозии анода от среднеквадратичных смещений атомов показывает удовлетворительную корреляцию при упрочнении боридами (рис. 4.4); при упрочнении карбидами такой корреляции не наблюдается.

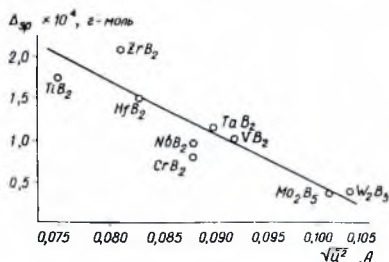


Рис. 4.4. Зависимость эрозии анода от величины среднеквадратичных смещений центров структурных комплексов боридов при упрочнении ниобия. $\tau = 1$ мин

Исходя из условий протекания процесса ЭИЛ, можно предполагать значительное влияние на эрозию анода термостойкости его материала. Наиболее важными свойствами материала, определяющими его термостойкость, являются модуль упругости и коэффициент термического расширения. На рис. 4.5 представлена зависимость эрозии материала анода от модуля упругости. С увеличением последнего эрозия уменьшается при применении карбидов, при использовании же боридов наблюдается обратная зависимость.

Таким образом, и модуль упругости материала анода не может служить однозначным критерием эрозионной стойкости тугоплавких соединений.

В целом же эрозия определяется столь большим количеством свойств материала, что практически не представляется возможным учесть их для сравнения эрозионной стойкости материалов. К тому же отличия свойств материалов, особенно различных классов (например, металлов, с одной стороны; и карбидов, боридов — с другой), приводят к изменению характера эрозии, и в этом случае удовлетворительные корреляции интенсивности эрозии

наблюдаются с различными для каждого класса константами материала анода. Поэтому при обсуждении полученных экспериментальных данных для правильного их понимания наиболее целесообразно исходить из особенностей электронного строения исследуемых материалов, определяющих их свойства.

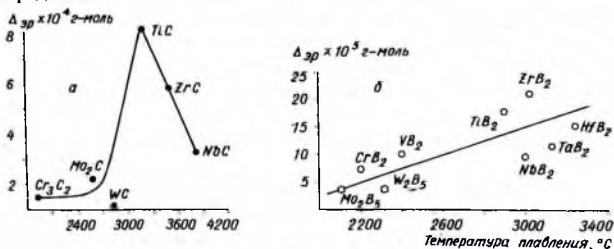


Рис. 4.5. Зависимость эрозии анода от температуры плавления его материала: а) при упрочнении Ti карбидами переходных металлов, $\tau=2$ мин; б) при упрочнении Nb боридами переходных металлов, $\tau=1$ мин

В процессе формирования кристалла карбида возникают жёсткие направленные связи между атомами металла и углерода; при образовании кристалла диборида появляются плоские сетки атомов бора, соединённые между собой жесткими ковалентными связями. Наличие таких связей в условиях импульсных термических и механических нагрузок препятствует релаксации (за счёт пластической деформации) возникающих напряжений и обуславливает появление трещин в поверхностных слоях анода и последующее хрупкое разрушение.

Жёсткая ковалентная связь между атомами углерода и металла в карбидах и между атомами бора в боридах осуществляется за счёт валентных sd -электронов углерода и бора и части нелокализованных валентных sd -электронов металла. Стабилизация $5p^3$ -конфигураций в карбидах и $5p^2$ -конфигураций в боридах возможна при условии достаточной конфигурации нелокализованных электронов [3]. Переходные металлы IV группы обладают более высокой по сравнению с металлами V, VI групп донорной способностью, и поэтому в их карбидах и боридах реализуется большая степень локализованных электронных состояний атомов углерода и бора. Жёсткость решётки этих карбидов и боридов выше, а это приводит к возрастанию доли хрупкого разрушения в процессе ЭИЛ и общему увеличению эрозии анода.

Зависимость эрозии от степени локализации валентных электронов карбидо- и боридообразующих металлов представлена на рис. 4.6.

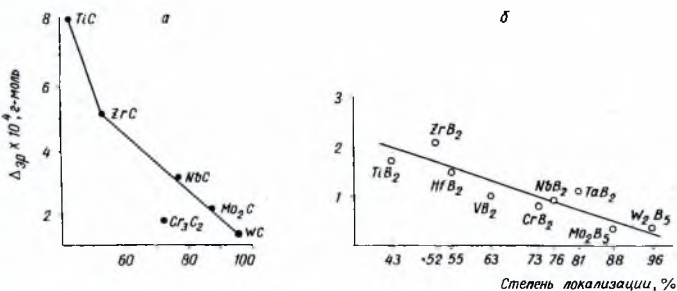


Рис. 4.6. Зависимость эрозии анода от степени локализации валентных электронов карбидов и боридообразующего металла: а) при упрочнении Ti карбидами переходных металлов, $\tau=2$ мин; б) при упрочнении Nb боридами переходных металлов, $\tau=1$ мин

Наибольшие значения эрозии отмечаются для карбидов и боридов со сравнительно невысокой степенью локализации валентных sd -электронов металлов, образующих соединения. По мере возрастания степени локализации эрозия металлов снижается.

Таким образом, по мере повышения степени локализации карбидо- и боридообразующего металла увеличивается доля ковалентной связи $Me-C$, $B-B$ и поэтому при прочих равных условиях возрастает эрозия материала анода.

Следовательно, степень локализации валентных электронов металлов, образующих соединения, может служить критерием оценки эрозионных свойств тугоплавких соединений.

4.1.3. ЭИЛ титанового сплава ВТ3-1 карбидом вольфрама

При проведении эксперимента [10] использовалась установка для ЭИЛ, описанная в работе [11]. Искровые разряды формировали с применением прямоугольных импульсов с энергией 0,34; 0,72; 1,32 и 2,63 Дж. В рамках каждой из указанных величин энергии менялись значения ее составляющих – амплитуды тока (100, 200 и 300 А) и длительности импульса. Скорость нарастания переднего фронта импульса до амплитуды 800 А составляла 14,4 А/мкс; общее количество электричества на процесс поддерживалось постоянным (как базовое, при сравнении результатов исследований) и составило 3 К; частота следования импульсов выбиралась из условия необходимости поддержания постоянства величины этого количества электричества. Общее время легирования образцов составило 5 мин с промежутками между измерениями 30 с. Непрерывное скопление обрабатываемого электрода по поверхности детали не только обеспечило возможность подачи электрического импульса в любой момент времени, но и способствовало механическому разрушению целостности поверхностной пленки и последующему инициированию искрового разряда взрывом контактирующих микронеровностей.

В процессе эксперимента исследовались закономерности относительной от измерения к измерению убыли массы обрабатываемого электрода (анод сечением 8 мм²) и привеса образца (катод сечением 1 см²); изменения соответствующих коэффициентов переноса; параметры формируемой шероховатости поверхности, а также некоторые характеристики самого процесса нанесения. Изменения масс электрода и образцов наблюдали с помощью аналитических весов “AT 200 Mettler Toledo” с точностью 0,0001 г. Формируемая шероховатость поверхности оценивалась прибором “SJ-400 Mitutoyo Corporation” с точностью 0,01 мкм. Морфология поверхности, сечение слоя и химический состав сформированных покрытий изучались с применением электронного микроскопа “Philips XL 30 SFEG”, фазовый состав – с помощью установки “Rigaku DMAX 2200”. Величину выделившейся на искре электрической энергии определяли интегральным методом, используя осциллограммы тока и падения напряжения на искровом промежутке. Более подробно об измерениях энергии импульсов в условиях ЭИЛ описано в работе.

Исследования химического и фазового состава сформированных покрытий показали, что легирование импульсами заданного диапазона электрических параметров обеспечило получение слоя, состоящего, наряду с другими компонентами, из карбида вольфрама и карбида титана. Поскольку цель статьи – раскрытие особенностей процесса электроискровой модификации поверхности, данные о свойствах сформированных покрытий рассматриваться и обсуждаться не будут. Информацию об этом можно частично получить из работы.

Как показали исследования, варьирование электрическими параметрам импульсов нетрадиционно меняет не только закономерности изменения массовых характеристик электродов при ЭИЛ, но и придает некоторые особенности самой технологии нанесения покрытий. Рассмотрим эти особенности более подробно в рамках каждой из используемых для легирования амплитуд тока импульсов.

При ЭИЛ импульсами с амплитудой тока 100 А следует обратить внимание на спад значений величин кривых массовых характеристик от времени (рис. 4.7 а). Ответственным за это явление может быть только один параметр процесса ЭИЛ – свойства поверхности электрод-катод, поскольку все остальные параметры неизменны. Перманентное изменение

этого параметра происходит по мере легирования поверхности карбидом вольфрама, что приводит к различным последствиям, в частности, к повышению температуры плавления поверхностной части покрытия. Как результат – снижение доли материала подложки как плазмообразующего в общем составе плазмы искрового разряда, что, возможно, и обуславливает снижение температуры плазменного канала и плотности теплового потока в электроды, а в конечном счёте снижает и величину эрозии анода.

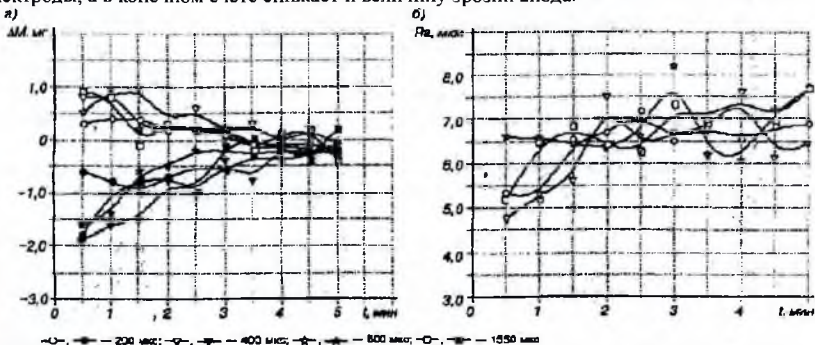


Рис. 4.7. Изменение массы электродов (а) и соответствующих величин шероховатостей формируемой поверхности (б) при ЭИЛ импульсами амплитудой тока 100 А различных длительностей (200-1550 мкс)

После третьей минуты ЭИЛ для всех параметров импульсов наблюдается убыль массы подложки. Как показали исследования, это связано с появлением значительного выброса массы подложки (далее выпаривание) и приповерхностного объёма уже сформированного слоя в результате перегрева теплом, поступающем от искрового разряда через поверхностный высокотемпературный участок этого слоя. В целях сохранения свойств уже нанесённого слоя необходимо прекращать процесс ЭИЛ в момент начала его разрушения.

Как показали исследования, начало подобного разрушения покрытия можно определить не только по его внешнему виду, но и по некоторым особенностям изменения ряда технологических показателей при ЭИЛ:

- по стабилизации величин убыли массы обрабатываемого электрода-анода в кривых относительной убыли массы анода за время легирования;
- по выходу величин относительного привеса массы катода на нулевые и отрицательные значения и др.

Однако наиболее точно определить время начала разрушения покрытия можно по началу спада значений относительного коэффициента переноса массы, под которым понимается отношение величины относительного (между измерениями) привеса детали к соответствующей убыли массы обрабатываемого электрода.

На пятой минуте ЭИЛ (в условиях выпаривания, а значит – разрушения покрытия) выявлен факт привеса обрабатываемого электрода-анода (длительность импульса 1550 мкс), что не связано со сменой электропроводности плазменного канала с электронной на ионную, чем обычно объясняют возникновение этого явления при больших длительностях импульса, так как привес анода не наблюдался в течение предыдущих четырёх с половиной минут легирования. Причиной тому может быть появление значительного количества жидкой фазы подложки на аноде в результате эжекции её с катода.

Несмотря на то что энергия искровых импульсов при варьировании их длительностью различается приблизительно в 8 раз, очевидно отсутствие значимого различия соответствующих величин масс в кривых (рис. 4.7,а). Это говорит о наличии в процессе легирования некоторого лимитирующего фактора, препятствующего развитию эрозионных процессов. Причём, воздействие этого фактора на процесс легирования носит волновой характер, что

проявляется в неравномерности скорости спада величин в кривых убыли массы анода и привеса катода, а также изменения соответствующих величин шероховатости (рис. 4.7, а, б). В отношении значений формируемых шероховатостей необходимо отметить, что их рост в этих кривых прекращается в момент достижения времени начала потерь массы детали и до конца выбранного времени легирования мало изменяется (кромке кривой для 300 мкс, где величины шероховатости с самого начала легирования практически постоянны). Весьма необычным является факт, что режиму с наибольшими показателями массопереноса (энергия импульса 0,72 Дж при длительности 400 мкс) соответствуют наименьшие величины значений шероховатости. Следовательно, в данном случае не только массовые показатели ответственны за создаваемую величину шероховатости. Очевидно, существуют и другие физические явления, вносящие свой вклад в формирование особенностей морфологии поверхности.

Малая разница в показателях массопереноса для различных условий ЭИЛ определила мало изменяемую среднюю (из-за разбросов размера) толщину поверхностной зоны модификации – около 37 мкм.

Следует остановиться также на некоторых особенностях технологии нанесения. Уже при первом обходе искровым каналом площади образца в некоторых местах начали появляться настолько глубокие полости, что последующее легирование не позволило заполнить их объёмом переносимого металла с анода. При этом, в момент формирования полостей цвет искрового разряда приобретает бело-жёлтый оттенок, свидетельствующий о появлении в плазме искрового разряда как компонента материала подложки – титанового сплава. Очевидно, что в основе подобного явления также выпаривание подложки, но, как показали исследования, причина его появления несколько другая.

После разрушения поверхностной плёнки, сформированный электрический разряд развивается только в этом месте площади катода. В случае, когда обнажённая площадь подложки меньше, чем свойственное данным электрическим параметрам прикладное сечение искрового разряда, в ней формируется повышенная плотность теплового потока, вызывающая локальный перегрев приповерхностного объёма с факелированием материала из зоны привязки разряда, приводящий к образованию достаточно глубоких лунок.

Также выпаривание подложки может осуществляться за счёт перегрева избыточным теплом, аккумулированным в перенесённой массе с анода. В этом случае полости, как правило, существенно меньше по своим размерам.

Как показали исследования морфологии сформированных поверхностей, последствия факелирования – полость, обрамлённая валиком по её периферии, и определяет размер формируемой шероховатости. Именно поэтому, несмотря на изменение энергии импульса почти что на порядок, в некоторых случаях величины формируемых шероховатостей разнятся мало. Последующее легирование, с одной стороны, осуществляет выглаживание этих валиков, с другим – сопровождается появлением полостей. Процесс носит периодический характер. В результате получаемые кривые массовых характеристик и формируемых при этом шероховатостей имеют волновой характер.

Можно утверждать, что появляющиеся с самого начала ЭИЛ полости (первый слой) – неперенный атрибут технологии нанесения на сплавы титана в описываемых условиях на воздухе.

При ЭИЛ импульсами с амплитудой тока 200 А ход кривых массовых характеристик (рис. 4.8) показывает отсутствие значимого привеса катода (по отношению к соответствующей убыли массы анода), а для некоторых параметров импульсов – даже потерю его веса уже с самого начала процесса нанесения. Тем ни менее, анализ сечений образцов показал, что поступающая масса с анода обеспечивает формирование слоя из карбида вольфрама в заданных условиях. Это позволяет сделать вывод о том, что увеличение амплитуды импульса тока при легировании привело к более интенсивному выпариванию материала подложки из под разрушенной разрядом плёнки оксида, а также “вымывание” её материала плазмой искрового разряда в связи с увеличивающимися динамическими

процессами в разряде, особенно на начальном этапе его развития, что в целом обеспечило превышение потери массы катодом над поступающей массой с анода.

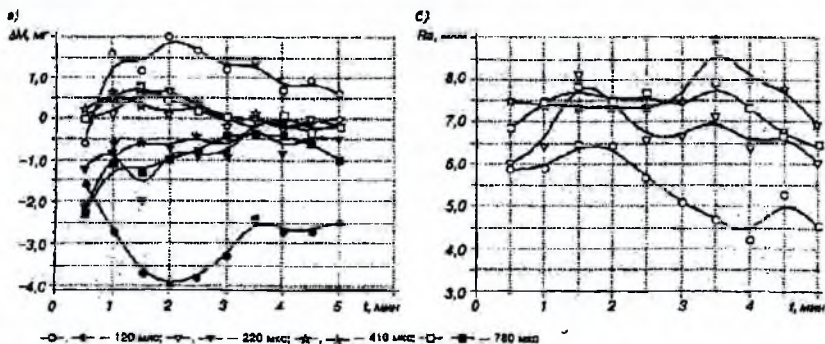


Рис. 4.8. Изменение массы электродов (а) и соответствующих величин шероховатостей формируемой поверхности (б) при ЭИЛ импульсами амплитудой тока 200 А различных длительностей (120-780 мкс)

Последующее ЭИЛ (до 1-1,5 мин) также сопровождается процессами, обеспечивающими потерю материала подложки – катода но в меньшей степени (кроме кривой для длительности импульса 120 мкс, ход которой будет рассмотрен подробнее). Это видно из хода кривых привеса катода, которые в данном случае имеют восходящий характер с максимумом, несмотря на продолжающийся при этом спад величин эрозии анода. Учитывая, что время нанесения одного слоя окало 30 с, можно предположить, что этот тип выпаривания происходит даже при нанесении 3 слоев. Можно предположить, что выпаривание происходит либо в разрывах плёнки в местах возможного пропуска при занесении слоя, либо в результате пробы плёнки, сформированной уже после нанесения первого слоя (т.е. уже при наличии в сплаве покрытия карбида вольфрама при минимальном количестве титана). При последующем легировании значения величин в кривых массовых характеристик от измерения к измерению начинают снижаться. Как и в случае использования при легировании импульсов с амплитудой тока 100 А, в данном случае существенной разницы в показателях массовых характеристик при варьировании длительностью импульсов также не наблюдается.

После третьей минуты ЭИЛ, несмотря на поступление массы с расходуемого электрода, для всех режимов характерно наличие убыли массы подложки. Подобный характер зависимости свойственен появлению процесса выпаривания уже приповерхностных объемов покрытая в связи с их перегревом теплом искрового разряда, поступающим через высокотемпературный поверхностный участок нанесённого слоя.

Существенно отличен ход кривых убыли массы анода и привеса катода при ЭИЛ импульсами длительностью 120 мкс. Так, в течение первых 2 мин легирования значения величин убыли массы за время между измерениями растут, достигая необычно больших значений (4 мг) к завершению второй минуты ЭИЛ. Нетрадиционный для процесса ЭИЛ ход кривой эрозии анода (с возрастанием) очевидно связан с появлением дополнительных обстоятельств, обеспечивающих увеличения его эрозии. При этом растёт и величина переносимой массы на катод. Поскольку все исходные параметры процесса ЭИЛ оставались постоянными (за исключением изменения физико-химических свойств катода по мере его легирования), можно предположить, что наиболее вероятной причиной увеличения эрозии анода является его дополнительный нагрев и разрушение катодным факелом, формирующимся при прохождении процесса выпаривания катода. Это косвенно подтверждается и тем, что при дальнейшем ЭИЛ процесс выпаривания сплава подложки

становится все менее интенсивным по мере роста на её поверхности количества карбида вольфрама как составляющей компоненты слоя.

По начинающемуся спаду величин коэффициентов переноса после второй минуты ЭИЛ можно судить о начале разрушения уже сформированного слоя, что предполагает необходимость прекращения процесса нанесения.

Величины формируемой шероховатости поверхности (рис. 4.8,б) в основном определяются закономерностями формирования полостей на поверхности покрытия (для трёх параметров импульсов). Однако вид кривой изменения шероховатости в случае использования импульсов длительностью 120 мкс говорит о зависимости её величин от закономерностей переноса массы. Как правило, подобные кривые характерны наличием максимума. Начало спада величин шероховатости (третья минута ЭИЛ) соответствует по времени началу разрушения покрытия. Интересно отметить, что, несмотря на повышенный перенос массы с анода при данных параметрах ЭИЛ, этому режиму присущи меньшие величины шероховатости поверхности, чем в случаях легирования, сопровождающихся процессами выпаривания подложки.

Известно, что толщины модифицированной зоны, сформированной импульсами различных длительностей, коррелируют с закономерностями поступления масс на катод. Так как они мало различаются в зависимости от условий ЭИЛ (кроме длительности импульса 120 мкс), то и толщины также мало обличаются и составляют в среднем 52 мкм. Несмотря на высокие значения перенесённой массы (длительность импульса 120 мкс), соответствующая средняя величина толщины оказалась незначительно больше указанной, но с малым разбросом размеров. Большим длительностям соответствует больший разброс величин толщин от средней. Величина этого разброса определяется не только ростом высоты микронеровностей поверхностного слоя при переносе массы с анода, но и за счёт создаваемой неровности границы раздела "подложка-нанесённый слой" в связи с вымыванием последней искровым разрядом при первичном обходе её поверхности. Как правило, в связи с наличием аккумулируемого тепла в больших объёмах перенесённой жидкой массы, эти места подвержены выпариванию подложки либо формированию высокой трещиноватости.

Следует отметить, что при использовании импульсов длительностью 120 мкс (0,32 Дж) полостей (дыр) в покрытии формируемся существенно меньше, чем при ЭИЛ импульсами больших длительностей. При этом, процесс ЭИЛ осуществляется с высокой скоростью нанесения первого слоя, которая при затратах 3 К электричества на процесс составила 3 см²/мин. Это увеличение связано с ростом размера эрозионного пятна под искровым разрядом. Повышение длительности до 220 мкс и более, привело к многочисленному формированию дыр выпариванием. Несмотря на повышение энергии искровых импульсов, скорость нанесения первого слоя уменьшилась, массовые показатели обоих электродов снизились. Возможная причина этого явления – увеличение толщины плёнки, формируемой на подложке в условиях повышенного тепловыделения при ЭИЛ импульсами больших энергий.

При ЭИЛ импульсами с амплитудой тока 300 А (рис. 4.9, а) представлены зависимости изменения масс электродов во времени ЭИЛ импульсами различных длительностей. По результатам ЭИЛ за первые 30 с можно сделать вывод, что процесс осуществляется с ещё большей потерей массы катода, чем в случае использования импульсов с амплитудой тока 200 А. Дальнейший ход кривых изменения масс электродов в течение 1,5-2,5 мин легирования указывает на более интенсивное разрушение анода в результате воздействия катодного факела. Необходимо отметить, что большим длительностям импульсов (большим энергиям) характерны более низкие значения как величин эрозии массы анода, так и величин масс, принятых катодом, что не свойственно традиционному процессу ЭИЛ и может быть связано с увеличением толщины формируемой плёнки в связи с нагревом поверхности образца при ЭИЛ импульсами больших энергий. Естественно, что при этом ухудшаются возможности разрушения поверхности (а значит уменьшение площади эрозионного пятна) и, как следствие, условия приёма катодом массы с анода.

Значения величины шероховатости в кривых "шероховатость поверхности – время ЭИЛ (рис. 4.9,б) мало отличаются по величине от данных, полученных при ЭИЛ импульсами с амплитудой тока 100 и 200 А.

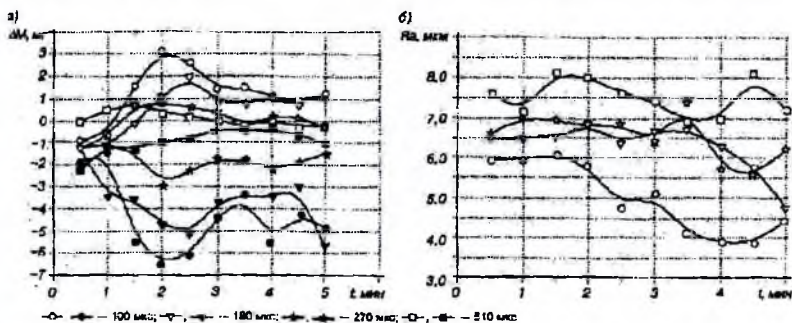


Рис. 4.9. Изменение массы электродов (а) и соответствующих величины шероховатостей формируемой поверхности (б) при ЭИЛ импульсами амплитудой тока 300 А различных длительностей (100-510 мкс)

Средняя величина размера модифицированной зоны составляет 50 мкм и по мере увеличения энергии легирующих импульсов мало изменяется. Увеличивается только разброс величин толщины относительно средней.

При ЭИЛ импульсами с повышенной эрозией анода начинается сильный выброс материала за зону пятна (длительность импульса 100, 180 мкс). Снижается величина коэффициента переноса, который и так мал при ЭИЛ сплава титана. Максимальное значение коэффициента переноса (равное 0,49) наблюдалось при легировании импульсами длительностью 100 мкс.

При использовании импульсов длительностью 510 мкс уже при формировании первого слоя появились большие дыры. При последующем ЭИЛ они незначительно уменьшаются в размере, но затем появляются новые. Периодичность их появления видна на кривой шероховатости во времени (рис. 4.9, б)

Таким образом, изучены характеристики процесса электроискрового нанесения карбида вольфрама на образцы из сплава титана в атмосфере. Показана возможная роль окисной плёнки как при формировании и развитии искрового разряда, определяющего закономерности эрозии электродов и формирование морфологии покрытий, так и при приёме массы с анода.

Процессу ЭИЛ в атмосфере сопутствует наличие в ЛС микро-полостей. Снижение их количества при улучшении ряда других показателей ЛС можно достичь подбором режима ЭИЛ, например при осуществлении процесса импульсами с электрическими параметрами 0,32 Дж (200 А, 120 мкс).

Причиной разрушения ЭИЛ-покрытия, формируемого многократным обходом площади образца, является появление слоя из высокотемпературного материала на поверхности покрытия. В этой связи необходимо ограничивать время ЭИЛ к моменту появления условий для выпаривания элементов покрытия искровым разрядом.

4.1.4. Остаточные напряжения в ЛС при ЭИЛ титана карбидами WC и Mo₂C

В процессе ЭИЛ при взаимодействии материала анода с катодом происходит образование новых фаз, сопровождающееся возникновением структурных напряжений.

Авторы изучали остаточные напряжения при ЭИЛ сталей некоторыми переходными металлами и их карбидами, а также ряда тугоплавких металлов боридами. Полученные

результаты не позволяют сделать окончательного вывода о том, какие факторы наиболее существенно влияют на возникновение остаточных напряжений и какова роль материала легирующих электродов и подложки.

При ЭИЛ титана карбидами WC, Mo₂C, для сравнения, изучены остаточные напряжения в двух случаях: при обработке одной подложки (титан) легирующими электродами (переходные металлы, их карбиды и алюминий) и при легировании нескольких подложек (различные стали, медь, сплав Д16Т) одним электродом (серебро). Варьировалась межэлектродная среда (воздух, аргон) и вид движения электрода-инструмента (вибрация, вращение). Обработку проводили на промышленных установках ЭФИ-10м и ЭФИ-54А. Методика исследования напряжений описана в [2].

Полученные результаты показали существенное влияние межэлектродной среды на характер распределения и величину возникающих напряжений. Установлено, что независимо от материала обрабатываемого электрода при ЭИЛ титана в аргоне максимальные напряжения концентрируются на поверхности образцов, а в воздухе – на глубине 40-70 мкм (рис. 4.10). Причём значение максимальных напряжений, возникающих при обработке в воздухе, всегда больше, чем в аргоне.

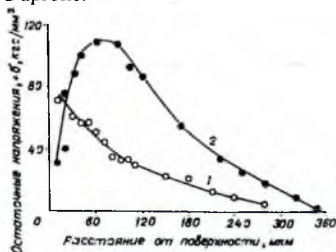


Рис. 4.10. Характер распределения и значения остаточных напряжений, возникающих при электроискровом легировании титана танталом в аргоне (1) и воздухе (2) (IV режим установки ЭФИ-10м)

Такие значения напряжений и характер их распределения можно объяснить тем, что при ЭИЛ на воздухе химическое взаимодействие кислорода и азота с материалом электродов в основном приводит к возникновению в поверхностных слоях анода и катода окислов и нитридов, способствующих охрупчиванию формируемого слоя. Охрупчивание слоя на поверхности можно рассматривать как релаксацию возникающих в нём напряжений. Помимо этого, хрупкий слой плохо сцеплен с нижележащим материалом и, очевидно, при его стравливании напряжения не фиксируются. Во-вторых, более высокое значение максимальных напряжений при обработке в воздухе можно объяснить термодинамическими свойствами среды. Известно, что теплопроводность и теплоёмкость аргона в два раза меньше, чем воздуха. Вследствие этого охлаждение микроучастков образцов, подвергнутых импульсным тепловым нагрузкам при искровом разряде в аргоне происходит с меньшей скоростью, а следовательно, при этом возникают меньшие термические напряжения.

Следует отметить, что на рис. 4.10 за точкой максимума остаточные напряжения быстро снижаются до глубины 100-120 мкм, а затем уже менее интенсивно. Это обусловливается тем, что с увеличением глубины уменьшается термическое влияние искрового разряда и взаимодействие материала анода и катода.

Если предположить, что во всех случаях (при одинаковом режиме и длительности обработки) термическое воздействие на поверхность катода одинаково и напряжения от этого фактора близки по величине, отличие значений остаточных напряжений при обработке различными материалами можно связать с фазовыми превращениями в формируемых слоях. Наибольшие напряжения возникают при ЭИЛ титана ванадием, цирконием, алюминием и карбидом молибдена, а наименьшие – при обработке молибденом, титаном и карбидом вольфрама (рис. 4.11).

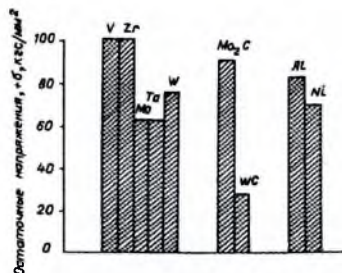


Рис. 4.11. Значения максимальных остаточных напряжений при ЭИЛ титана (IV режим установки ЭФИ-10М)

Очевидно, в первом случае возникающие при фазовых превращениях напряжения имеют одинаковый знак с термическими и большее суммарное значение напряжений в образцах, во втором формируются напряжения противоположного знака, частично компенсирующие термические, и в результате суммарные значения напряжений в слоях уменьшаются.

4.1.5. Характеристики трения сплава ОТ4 при ЭИЛ тугоплавкими карбидами

В работе [12] исследованы условия получения электронным способом покрытий на сплаве ОТ4 из карбидов и боридов тугоплавких металлов и изучены характеристики трения этих покрытий при высоких температурах на воздухе.

В качестве обрабатываемых электродов использованы следующие тугоплавкие соединения: TiC, ZrC, NbC, Cr₇C₃, Cr₃C₂+15% Ni, WC, (TiCr)B₂. Стержни электродов получены горячим прессованием порошков соединений. Пористость электродов 1-5%. Легирование проводилось на IV-V режимах установки ЭФИ-10М и на II-III установки ЭФИ-23. Обрабатываемые электроды представляли собой бруски размером 15x15x5 мм.

Структурные исследования полученных покрытий показали, что на подложке формируется слой толщиной 50-100 мкм и сплошностью 35-40% для TiC и ZrC и 50-60% для NbC, Cr₇C₃ и WC. Такое различие в формировании покрытий связано с тем, что при переходе от карбидов металлов IV группы к карбидам металлов V и VI групп снижается их хрупкость, что в свою очередь способствует уменьшению эрозии анода и увеличению количества жидкой фазы в продуктах эрозии.

Рентгеновский анализ фазового состава полученных покрытий показал, что они состоят из материала анода и интерметаллидов, это согласуется с приведёнными в таблице значениями агрегатной твердости покрытий, измеренной при нагрузках 50 г и 100 г.

Испытания на трение и износ были проведены по схеме торцевого трения образцов, имеющих форму втулок 15x8x15 мм, в диапазоне температур 20-800 °С. Средняя скорость скольжения 0,016 м/с, удельная нагрузка 5-30 кгс/см². Поверхность трения образцов перед испытаниями (использовались одноименные образцы в изотермических условиях) доводилась, а затем прирабатывалась в процессе трения до полного взаимного прилегания. Приработанные образцы нагревались до температуры опыта, выдерживались в течение 30 минут, после чего испытывались на трение и износ. Во время опыта непрерывно фиксировалась величина момента трения. Критерием оценки износостойкости служила скорость изнашивания, оцениваемая отношением линейного износа испытываемого покрытия ко времени истирания. Величина линейного износа определялась на вертикальном оптиметре типа ИКВ с точностью до 1 мкм. Износ покрытий при 800 °С оценивался методом искусственных баз, что позволило исключить влияние на изменение высоты образца окисления сплава ОТ4. Температура в процессе испытаний фиксировалась хромель-алюмелевой термопарой, установленной на расстоянии 1 мм от поверхности трения.

На рис. 4.12 представлены зависимости коэффициента трения одноименных образцов с полученными покрытиями, а также сплава ОТ4 без покрытия от удельной нагрузки при комнатной температуре.

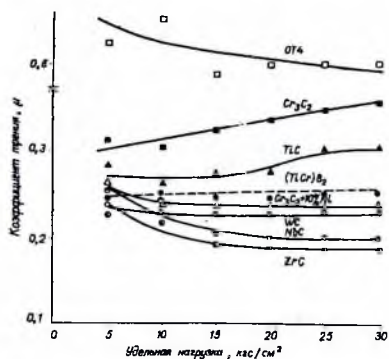


Рис. 4.12. Влияние удельной нагрузки на коэффициент трения покрытий

Продолжительность испытаний при каждой нагрузке 30 минут – время, достаточное для стабилизации коэффициента трения. Полученные зависимости указывают на незначительность влияния нагрузки на значение коэффициента трения в исследованном диапазоне. Это свидетельствует о том, что трение покрытий происходит в условиях преимущественно упругого контакта, характерных для трения тугоплавких соединений. Покрытия, полученные упрочнением электродами из TiC и Cr₃C₂, содержат некоторое количество титана, что способствует пластифицированию поверхностного слоя, развитию адгезионных процессов и, как следствие, обуславливают самые высокие значения коэффициента трения среди испытанных покрытий. Значительно более высокий коэффициент трения при комнатной температуре имеют образцы из сплава ОТ4 без покрытия.

Исследование влияния температуры на коэффициент трения и скорость изнашивания проведено при трении одноименных образцов с покрытиями при удельной нагрузке 10 кгс/см². Полученные данные представлены на рис. 4.13.

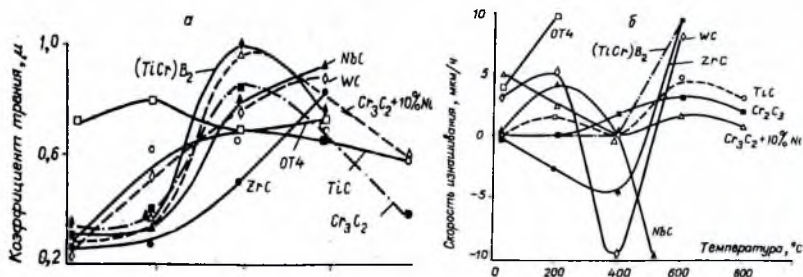


Рис. 4.13. Влияние температуры на коэффициент трения (а) и скорость изнашивания (б) покрытий

Практический опыт и ряд исследований показали, что протекание всех процессов трения при высоких температурах на воздухе определяется склонностью материала трущихся пар к окислению и степенью их окисления. Деформация поверхностных слоёв и высокие температуры, интенсифицируя диффузию и повышая химическую активность материала, ускоряют процессы окисления в поверхностных слоях трущихся тел. Появление окислов на

поверхностях трения способно изменить характеристики трения и износа самым различным образом.

Согласно полученным данным, коэффициент трения при нагреве растёт. Для части покрытий снижение коэффициента трения характерно при $t > 400$ °С. Приведённые в табл. 4.3 данные о фазовом составе поверхностных слоёв после испытаний свидетельствуют о значительных изменениях, происходящих в покрытиях в связи с развитием окислительных процессов.

Таблица 4.3. Фазовый состав покрытий на сплаве ОТ4

Материал анода	Твёрдость, кг/мм ²	Фазовый состав поверхностного слоя			
		исходный	после испытаний при температурах, °С		
			400	600	800
TiC	2000-1000	Ti, TiC	Ti, TiC	TiO ₂ , TiN	TiO ₂ , TiN
ZrC	1850	Zr, ZrC	Zr, ZrC	ZrO ₂	
NbC	1300	NbC, Ti	NbC, Ti	Nb ₂ O ₅	
Cr ₃ C ₂	1500	Cr ₃ C ₂ , Ti, TiCr ₂	Cr ₃ C ₂ , TiCr ₂	Cr ₃ C ₂ , CrO ₂	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ O ₃
Cr ₃ C ₂ +15% Ni	1750	Cr ₃ C ₂ , TiCr ₂ , Ni	Cr ₃ C ₂ , TiCr ₂ , Ni	Cr ₃ C ₂ , CrO ₂ , Ni	Cr ₇ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ni
WC	2600	W ₂ C, TiC, W	W ₂ C, TiC, W	WO ₃ , W	
(TiCr) B ₂	1500	TiB ₂ , CrB ₂	TiB ₂ , CrO, Ti		

Окисные плёнки по-разному влияют на характер трения. Образующиеся при 600 °С на поверхности карбида-хромовых и карбида-титановых покрытий окислы CrO₂ и TiO₂ представляют собой тонкий и сплошной пластичный слой, обладающий смазывающим действием, приводящим к снижению коэффициента трения. Металлографическое изучение поверхностей трения после испытаний при 200-400 °С показало, что на поверхностях трения практически всех покрытий имеются отдельные пятна тонких окисных плёнок, не фиксируемых при рентгеновской съёмке. Образующиеся окислы отличаются значительной хрупкостью и легко скалываются. Удаление окислов и их диспергирование требуют затрат энергии, что и вызывает рост коэффициента трения. Абразивное действие скалывающегося с поверхности окисла способствует повышению как коэффициента трения, так и увеличению износа. Рост коэффициента трения и износа с повышением температуры связан также с развитием адгезионных процессов. При наличии на поверхности плотных сплошных окисных плёнок TiO₂ или CrO₂ действие адгезии сводится к минимуму.

Минимальный коэффициент трения имеют все покрытия при комнатной температуре, что является результатом действия тонких окисных плёнок и адсорбированных на поверхности газов. При этом твёрдый слой покрытия, лежащий под плёнками, предотвращает их от разрушения. При трении сплава Ti без покрытия плёнки такого же происхождения легко разрушаются из-за деформации мягкой подложки. Коэффициент трения пары из сплава ОТ4 при комнатной температуре в 2,5-3 раза больше, чем при трении таких же образцов с покрытиями. При повышении температуры сплава ОТ4 он практически не изменяется. Это связано со смазывающим действием образующейся на поверхности сплава плёнки TiO₂, в некоторой степени нейтрализующей адгезионные процессы.

На рис. 4.13, б представлены результаты исследования зависимости скорости изнашивания от температуры. При анализе полученных данных следует учитывать следующее обстоятельство. Скорость изнашивания определялась как износ (т.е. изменение размеров образца, вызванное отделением частиц и остаточной деформацией поверхности трения) в единицу времени (мкм/ч). Окисление карбидов и связанное с этим образование окисных фаз, а также выделение свободного углерода увеличивают объём покрытия. В связи с этим размеры образца зависели как от степени износа, так и от интенсивности окислительных процессов. Из проведённых данных видно, что в отдельных случаях имеет место увеличение размеров образцов после высокотемпературных испытаний на износ.

Опыты показали, что износостойкость покрытий тем выше, чем выше сопротивление окислению тугоплавкого соединения, содержащегося в покрытии. Стойкость против

окисления понижается в следующем ряду карбидов: $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{TiC} \rightarrow \text{ZrC} \rightarrow \text{NbC} \rightarrow \text{W}$. Высокое сопротивление окислению Cr_3C_2 и TiC связано с образованием сплошных эластичных плёнок из TiO_2 и Cr_2O_3 . Образовавшиеся окислы защищают карбид от дальнейшего окисления и воспринимает механические нагрузки при трении. Окисление NbC и WC связано с образованием многофазной и пористой окалины, которая хрупко разрушается как от внешних нагрузок, так и вследствие значительных концентраций напряжений под плёнкой. Твёрдые продукты износа своим абразивным действием способствуют повышению коэффициента трения и износа.

Таким образом, на трение покрытий сплава OT4 при высоких температурах на воздухе основное влияние оказывают окисные плёнки, действие которых неоднозначно.

Опыты показали, что упрочнение сплава титана карбидом хрома, титана и керметом $\text{Cr}_3\text{C}_2+15\%\text{Ni}$ значительно повышает его износостойкость и существенно расширяет температурный диапазон использования сплава в узлах трения.

4.2 ЭИЛ титана и его сплавов вольфрамсодержащими твёрдыми сплавами

Вольфрамсодержащие твёрдые сплавы групп ВК и ТК (WC-Co , WC-TiC-Co) нашли широкое использование при ЭИЛ стали, т.к. они обладают высоким уровнем физико-химических и эксплуатационных свойств, кроме того, они сравнительно доступны благодаря широкому использованию на машиностроительных предприятиях.

Представляет научный и практический интерес использование твёрдых сплавов для ЭИЛ титана и его сплавов. Ниже приведены экспериментальные данные и их обсуждение при ЭИЛ титана и его сплавов как стандартными твёрдыми сплавами, так и сплавами с самофлюсующими и другими добавками. В некоторых случаях для сопоставления экспериментальных данных приведены данные при ЭИЛ металлами и интерметаллидами.

4.2.1 ЭИЛ титанового сплава VT20 твёрдыми сплавами

Было проведено исследование процесса формирования ЛС и его свойств при ЭИЛ титанового сплава VT20 электродными материалами на основе карбидов вольфрама и титана с самофлюсующимися добавками, добавками борсодержащего минерального сырья [13]. Полученные результаты позволяют рекомендовать для модифицирования титанового сплава VT20 электродные материалы с самофлюсующимися добавками WC-Co-Ni-Cr-B-Si и электродные материалы с добавками минеральных ассоциаций – WC-Co-дтк (дтк – датолитовый концентрат), имеющие наилучшую эффективность процесса ЭИЛ, и формирующих покрытия с высокими физико-механическими свойствами. Проведены систематические исследования процесса формирования ЛС и его свойств при ЭИЛ на установке “Элитрон-22А” ($J=0,8-1,5 \text{ А}$; $U_{\text{кв}}=70-80 \text{ В}$; $C=360 \text{ мкФ}$. $E=1,0-1,4 \text{ Дж}$; $f=100 \text{ Гц}$). В качестве подложки использовался титановый сплав VT20 с содержанием легирующих элементов, в %: Al 6; Zr 2; V 1; Mo 1. Ti – остальное. В качестве электродов использовались твёрдые сплавы: BK8, T15K6, новый электродный материал на основе WC с самофлюсующейся добавкой, новый электродный материал на основе WC с добавкой борсодержащего минерального сырья.

В процессе ЭИЛ определялось изменение массы катода (BT-20) и эрозия анодов отдельного времени легирования. Металлографический анализ легированных слоёв проводился на микроскопе ММР-2Р, дорометрический – на микротвёрдомере ПМТ-3 с нагрузкой 50, 100 Н с использованием стандартных шлифов. Размер и форму частиц продуктов эрозии осуществляли с помощью микроскопа МБС-9. Распределение химических элементов в легированном слое изучали с помощью микроанализатора “МАР-3” с ускоряющим напряжением 25 кВ с использованием кристалл-анализаторов LiF, PET и диаметром зонда менее 5 мкм, рентгенофазовый состав покрытий изучался с помощью дифрактометра “Дрон-3М” в CoK_{α} излучении со скоростью съёмки два градуса в минуту.

Эффективность процесса ЭИЛ рассчитывалась по формуле $\gamma = \Sigma \Delta_k t_k K^{np}$; где t_k – порог хрупкого разрушения ЛС, определяемый удельным временем обработки, при котором впервые фиксируется отрицательный удельный привес катода Δ_k . K – средний коэффициент переноса, равный отношению Δ_c/Δ_a , % (Δ_c – эрозия анода за каждую минуту легирования), K^{np} – коэффициент упрочнения равный $K^{np} = H_{\mu}^{ЛС} / H_{\mu}^{осн}$; где H_{μ} – микротвёрдость легированного слоя и основы, соответственно.

При ЭИЛ эффективность процесса зависит от объёма, гранулометрического и фазового состава материала, выброшенного из эрозионной лунки анода под воздействием электрического разряда и перенесенного далее на поверхность обрабатываемой детали – катода. Величина этого объёма зависит при прочих равных условиях от эрозионных свойств электродных материалов. Поэтому эрозия является одной из важнейших характеристик материала легирующего электрода (анода), ответственных за формирование ЛС.

Для установления общих закономерностей, определения взаимосвязей физико-химические свойства материала подложки – физико-химические свойства изменённого поверхностного слоя исследовали кинетику процесса ЭИЛ, включающую временные зависимости суммарных и удельных эрозий анода $\Sigma \Delta_a$; Δ_a и привеса катода $\Sigma \Delta_c$; Δ_c . Ниже (рис. 4.14) представлены удельные и суммарные привесы катода в зависимости от времени обработки.

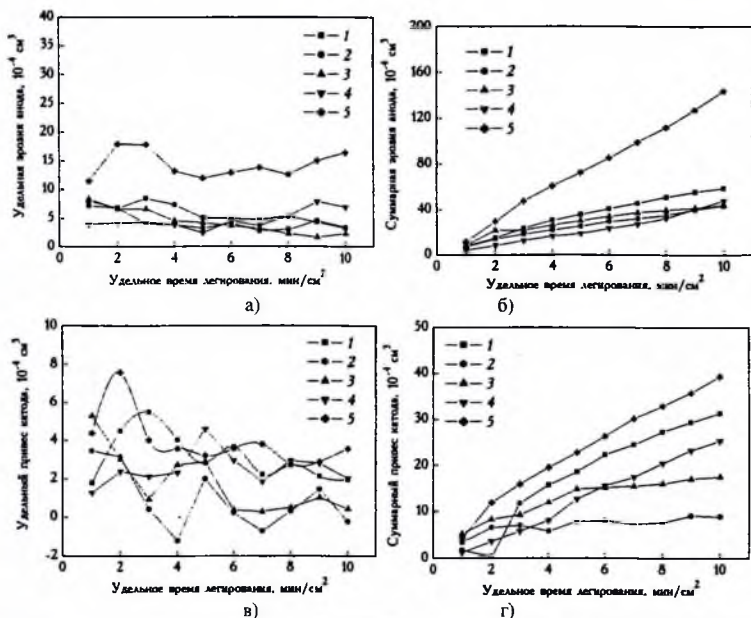


Рис. 4.14. Кинетические зависимости при ЭИЛ/ВТ20 электродами WC-Co-Ni-Cr-B-Si (1), Т30К4 (2); ВК20 (3), ВК8 (4), WC-Co-дтк (5) от времени обработки: а) удельной эрозии анода; б) суммарной эрозии анода, в) удельного привеса катода; г) суммарного привеса катода

Во всех случаях легирования электродными материалами на основе твёрдых сплавов наблюдается линейная зависимость суммарного привеса катода и суммарной эрозии анода. Из графиков видно, что порог хрупкого разрушения за время легирования 10 мин/см² не достигнут стандартными твёрдыми сплавами марок ВК и новыми электродными материалами на их основе, исключение составляет сплав Т30К4, что объясняется

содержанием 30% карбида титана, который хрупко разрушается в процессе ЭИЛ. Металлы имеют порог хрупкого разрушения ЛС от 1 до 7 мин/см², исключение составляет ниобий, у которого порог хрупкого разрушения за время легирования 10 мин/см² не достигнут.

В табл. 4.4 приведены параметры процесса ЭИЛ сплава ВТ20 исследуемыми электродными материалами. Из данных таблицы видно, что наибольший суммарный привес достигнут при ЭИЛ титанового сплава ВТ20 электродами WC-Co-дтк (39,4·10⁻⁴ см³/мин) и WC-Co-Ni-Cr-B-Si (31,39·10⁻⁴ см³/мин). Наибольший коэффициент переноса среди тугоплавких соединений у сплава с самофлюсующейся добавкой (54%).

Таблица 4.4. Параметры процесса ЭИЛ сплава ВТ 20 на установке "Элитрон-22А" (J=1-1,2 А, f=100 Гц)

Материал электрода	$\Sigma\Delta$, 10 ⁻⁴ см ³ за время t_x	$\Sigma\Delta_k$, 10 ⁻⁴ см ³ за время t_x	t_x , мин	K^{cp} , мин ⁻¹	γ , 10 ⁻⁴ см ³ /мин
ВК8	47,53	25,34	> 10	0,53	337,1
ВК20	43,78	17,63	> 10	0,04	198,16
Т30К4	22,11	5,85	4	0,26	14,36
WC-Co-Ni-Cr-B-Si	58,75	31,39	> 10	0,54	506,82
WC-Co-дтк	143,9	39,40	> 10	0,27	327,65

Наибольшая эффективность процесса ЭИЛ из исследуемых электродных материалов у состава WC-Co-Ni-Cr-B-Si (506,82·10⁻⁴ см³/мин). Порог хрупкого разрушения за время легирования 10 мин/см² не достигнут ($t_x > 10$ мин/см²) при ЭИЛ титанового сплава ВТ20 электродами: WC-Co-Ni-Cr-B-Si, ВК20, ВК8, WC-Co-дтк, Nb.

В процессе ЭИЛ под влиянием термомеханического воздействия искрового разряда происходит эрозия материала анода в жидкой, твёрдой и паровой фазах и перенос продуктов эрозии на катод, на поверхности которого в результате микрометаллургических процессов образуется своеобразный композиционный материал. В его состав входят материалы обоих электродов, продукты их взаимодействия друг с другом и элементами межэлектродной среды. Главная задача при создании электродных материалов состоит в том, чтобы увеличить по возможности вклад жидкой фазы в эффект эрозии, так как реакционная способность жидкостей значительно выше, чем у твёрдой фазы. В связи с этим исследовались продукты эрозии, полученные в процессе ЭИЛ титанового сплава ВТ20. Согласно основным положениям, по анализу литературы, продукты эрозии, образуемые при электроискровом разряде шарообразной или близкой к ней форме, образуются из жидкой фазы, тогда как частицы неправильной формы с рваными краями являются результатом хрупкого разрушения материала анода. Содержание частиц твёрдой фазы, достигающее 50-60 %, ухудшает формирование ЛС. Что касается размеров частиц, то чем меньше продукты эрозии анода, тем прочнее их сцепление с подложкой, тем плотнее ЛС, тем выше твёрдость слоя.

Соотношение жидкой и твёрдой фаз продуктов эрозии, а также гранулометрический состав приведены в табл. 4.5, металлографические данные в табл. 6. Данные табл. 4.5 свидетельствуют о том, что большинство из исследуемых материалов эродируют с присутствием большого количества (> 65%) твёрдофазной составляющей. Исключение составляет новый электродный материал с самофлюсующейся добавкой. При "чистовом" ЭИЛ, характеризующимся большой энергией в импульсе, способствующей хрупкому разрушению, состав продуктов эрозии металлов смещается в сторону крупнодисперсной фракции (средний размер частиц 35-750 мкм). Средний диаметр сферических частиц не превышает 85 мкм. Самый большой процент жидкой фазы из исследованных материалов содержится в продуктах эрозии твёрдого сплава с самофлюсующейся добавкой (76%) и ВК6 (35%).

Таблица 4.5. Гранулометрический состав продуктов эрозии металлов при ЭИЛ сплава ВТ20 ("Элитрон-22А", J=1,0-1,2 А)

Материал анода	Твёрдая фаза		Жидкая фаза	
	Содержание, %	Размер, мкм	Содержание, %	Размер, мкм
ВК8	65	25-1000/50	35	15-150/25
Т30К4	93	25-500/100	7	25-150/50
WC-Co-Ni-Cr-B-Si	24	25-750/75	76	7-75/12

*Примечание. В знаменателе – преобладающий размер частиц ($\geq 50 \mu\text{m}$).

Таким образом, большинство из исследуемых металлов и сплавов под действием импульсных нагрузок подвержено хрупкому разрушению и требует комплекса мероприятий по защите металлов от образования оксидных фаз.

Исследовали влияние физико-химических свойств электродных материалов на характеристики легированных слоев.

На основании металлографических данных физико-химических свойств ЛС (табл. 4.6, рис. 4.15) видно, что максимальная сплошность ЛС (100%) получена при ЭИЛ электродом WC-Co-Ni-Cr-B-Si, что объясняется действием самофлюсующейся добавки. Максимальная толщина ЛС получена электродом на основе карбида вольфрама с самофлюсующейся добавкой, что хорошо коррелирует с данными кинетики массопереноса. Максимальная микротвёрдость и коэффициент упрочнения ЛС (19,59 ГПа и 3,43, соответственно) получены электродом Т15К6, что объясняется высокой твёрдостью карбида титана входящего в материал электрода.

Таблица 4.6. Характеристики покрытий ЭИЛ титанового сплава ВТ20 ("Элитрон-22А", J= 1,2 А, H_p основы - 3,67 ГПа)

Анод	Сплошность ЛС, %	Толщина ЛС, мкм	H_p ЛС при $P=0,49$ Н, ГПа	$K_{упр} = H_{p, ЛС} / H_{p, осн}$	Примечания
ВК8	98,5	21-84; ср.46±18	4,67-5,6; Нетравящаяся часть: 5,11-13,28	Травящаяся часть: 1,4; Нетравящаяся часть: 2,5	ЗТВ до 20 мкм; $H_p=3,67-4,49$ Слой рыхлый с кратерами до основы. Травящаяся часть слоя у основы.
ВК20	98,8	15-78; ср.47±22	Травящаяся часть: 5,1-8,9; Нетравящаяся часть: 6,4-14,2	Травящаяся часть: 1,91; Нетравящаяся часть: 2,8	Слой состоит из нижней травящейся части и верхней белой нетравящейся части. ЗТВ - не выражена
Т15К6	47	9-90; ср.40±28	5,6-19,59	3,43	Слой рыхлый, раковины, возможна эрозия основы в начале ЭИЛ, так как в слое есть прослойки структуры основы. Травящаяся часть слоя у основы.
Т30К4	91	6-62; ср.30±18	3,4-4,7; Нетравящаяся часть: 5,88-11,45	Травящаяся часть: 1,1; Нетравящаяся часть: 2,4	ЗТВ - размер зерна увеличен; $H_p=3,67-4,49$ Слой рыхлый, раковины, несплошность, есть кратеры до основы. Эрозия основы в начале ЭИЛ.
WC-Co-Ni-Cr-B-Si	100	13-96; ср.55±28	5,25-16,7	2,99	Твёрдость основы 3,67 ГПа; ЗТВ не выражена, у линии сплавления твёрдость ниже, повышается постепенно к поверхности. Слой плотный.
WC-Co-дтк	97	4-61; ср.32±18	5,88-16,7	3,08	Слой рыхлый, много раковин (у основы, прикрытой сверху слоем). ЗТВ: $H_p=3,17$

*Примечание. P = 0,20 Н, где P - нагрузка на индентор, Н.

Рентгенофазовый анализ показал, что в случае ЭИЛ тугоплавкими соединениями ЛС состоит из сложных карбидов и интерметаллидов ($(W,Ti)C_{1-x}$; WC_{1-x} ; Co_3Ti ; Ni_3Si).

Проведённый микрорентгеноспектральный анализ легированных слоёв, полученных с использованием электродов на основе карбида вольфрама, показал, что условно существует три области распределения легирующих компонентов. Первая область – на поверхности на глубине 10 мкм содержится максимальное содержание легирующих элементов. Вторая область – на глубине 10-50 мкм зона равномерного перемешивания вольфрама, кобальта, хрома, никеля и титана. Третья область – диффузионная зона.



Рис. 4.15. Характерный вид микроструктуры ЛС, полученного после ЭИЛ титанового сплава BT20: а) Т30К4, б) WC-Co-Ni-Cr-B-Si ($140\times$)

Гистограмма коэффициента упрочнения титанового сплава BT 20 приведена на рис. 4.16. Из данных гистограммы можно сделать вывод, что все из исследуемых металлов и сплавов упрочняют титановый сплав BT20. Можно отметить преобладающий эффект упрочнения за счёт содержания легирующих элементов: Al, Zr, V, Mo.

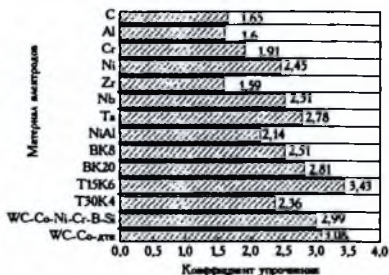


Рис. 4.16. Гистограмма коэффициента упрочнения титанового сплава BT-20

Таким образом, для обеспечения наилучших условий формирования легированного слоя на поверхности титанового сплава BT20 необходимо применение электродных материалов с самофлюсующимися добавками WC-Co-Ni-Cr-B-Si и добавками минеральных ассоциаций WC-Co-дтк.

4.2.2. ЭИЛ титанового сплава BT3-1 твёрдыми сплавами

В работе [14] покрытия были получены с помощью установки "Элитрон-22А" при следующих технологических параметрах: средний ток разрядов $I = 0,8 \dots 1,5$ А; напряжение холостого хода $U_{\text{хх}} = 70 \dots 80$ В; ёмкость разрядного конденсатора $C = 360$ мкФ; энергия импульса $E = 1,0 \dots 1,4$ Дж; частота следования импульсов $f = 100$ Гц; время электроискровой обработки 3 мин/см². Подложкой (катодом) служили пластины из титанового сплава BT3-1. В

качестве легирующих электродов использовали сплавы на основе карбидов титана и вольфрама.

Выбор легирующих материалов обусловлен следующим. Карбид титана TiC применяется при получении дисперсно-упрочнённых и твёрдых сплавов, изготовлении твердосплавного инструмента и изделий и т.д. Сплавы на основе карбида вольфрама WC обладают высокой твёрдостью, поэтому они нашли широкое применение при изготовлении бурового и режущего инструмента, при нанесении износостойких покрытий на металлах.

В работе использовали электродные материалы на основе карбида титана – сплавы Т30К4 и Д1, а также на основе карбида вольфрама – ВК8 и В1 с самофлюсующимся композицией, В2 с борсодержащим минеральным сырьём (датолитовым концентратом), сплав ВК8 с добавлением 5 % нанопорошка Al_2O_3 и ВК8 с добавлением 20 % Ni_3Al . Состав датолитового концентрата и электродных материалов Д1, В1, В2 представлен в табл. 4.7 и 4.8.

Таблица 4.7. Минералогический состав датолитового концентрата

Компонент	Содержание, % мас.	Компонент	Содержание, % мас.
CaO	37,12	FeO	0,56
SiO ₂	36,72	MnO	0,27
B ₂ O ₃	17,14	SO ₃	0,10
H ₂ O+	4,44	Na ₂ O	0,08
Fe ₂ O ₃	2,05	TiO ₂	0,02
MgO	0,91	РА	0,02
Al ₂ O ₃	0,83	H ₂ O	0,02

Металлографический анализ шлифов легированных слоёв проводили на микроскопе ММР-2Р, дюриметрический – на микротвёрдомере ПМТ-3М с нагрузкой 50 Н. Коэффициент упрочнения $K_{уп}$ определяли по отношению микротвёрдости легированного слоя к микротвёрдости материала подложки $K_{уп} = H_{лп}^{ле} / H_{лп}^{ос}$.

Таблица 4.8. Состав электродных материалов на основе карбидов вольфрама и титана

Обозначение электрода	Компонент	Содержание, % мас.
	Д1	TiC
Ni+Mo		29,5
ДТК		0,5
ВК8		80,0
В1	Ni	14,6
	Cr	3,2
	Si	1,8
	B	0,4
	ВК6М	98,0
В2	ДТК	2,0

Фазовый состав покрытий исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в $Cu_{K\alpha}$ -излучении. Для расшифровки дифрактограмм использовали программное обеспечение PD Win.

Шероховатость ЛС определяли профилометром мод. 296, соединённым с компьютером с помощью аналого-цифрового преобразователя. Ошибка измерения высоты неровностей составляла $\pm 0,2$ мкм. Параметры шероховатости рассчитывали согласно ГОСТ 2789-73. Износостойкость образцов после ЭИЛ исследовали по схеме “вал-колодка” на машине трения МТ-22П при нагрузке 100 Н и скорости скольжения 1,5 м/мин в условиях трения без смазки. Материалом контртела служила закалённая сталь 40Х (58-60 HRC). Износ образцов по массе определяли через каждый километр пути трения.

Металлографические исследования ЛС (рис. 4.17) показали, что модифицированный слой по микроструктуре отличается от основы.

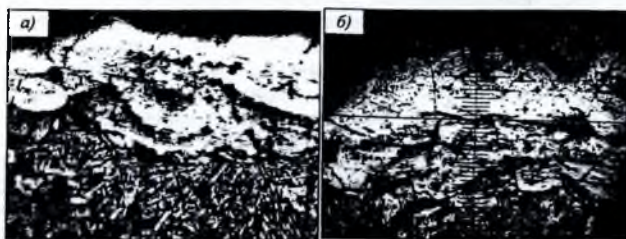


Рис. 4.17. Микроструктура ($\times 500$) ЛС, полученного методом ЭИЛ на сплаве ВТЗ-1 при использовании анода: а - В1; б - ВК8-5 % Al_2O_3 .

Возникает так называемый “белый слой”, структура которого слабо выявляется при химическом травлении. При электронисровой обработке в течение 3 мин/см² максимальная толщина слоя достигала 16...40 мкм (табл. 4.9).

Таблица 4.9. Характеристики ЛС на сплаве ВТЗ-1

Материал анода	Сплошность, %	Толщина слоя, мкм	Микротвёрдость, ГПа
Т30К4	67	4..36	11,45...16,70
Д1	88	8..40	8,93...11,45
ВК8	78	4..40	6,16...8,45
В1	96	8..40	6,45-11,45
В2	67	8..20	7,97
ВК8-5 % Al_2O_3	94	8..36	9,47...18,02
ВК8-20 % Ni_3Al	96	8..40	5,25..9,47

Примечание: микротвёрдость сплава ВТЗ-1 при нагрузке 50 Н составляет 2,6 ГПа

Сплошность покрытия зависела от материала легирующего электрода, однако использование всех исследуемых металлов и сплавов привело к упрочнению поверхности ВТЗ-1 (рис. 4.18). В свою очередь повышение прочности поверхностных слоёв титанового сплава увеличило его износостойкость.

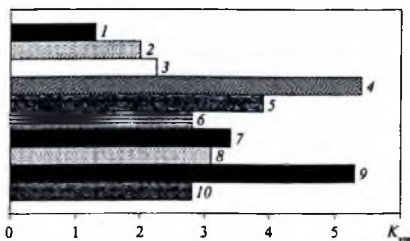


Рис. 4.18. Коэффициент упрочнения $K_{сп}$ ЛС сплава ВТЗ-1 после ЭИЛ стандартными твёрдыми сплавами: 4 - Т30К4; 6 - ВК8, твёрдыми сплавами с добавками: 5 - Д1; 7- В1; 8 - В2; 9 - ВК8-5 % Al_2O_3 , 10 - ВК8-20 % Ni_3Al и для сравнения, после ЭИЛ: 1 - Al, 2 - Zr, 3 - Ni_3Al

Одним из главных недостатков покрытий, созданных методом ЭИЛ является шероховатость поверхности, формирующаяся за счёт локальности воздействия разрядов и неравномерности распределения перенесённого вещества (рис. 4.19).

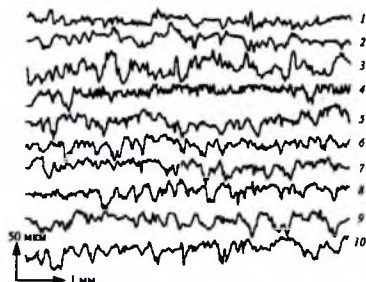


Рис. 4.19. Профилграммы покрытий: ЛС сплава ВТЗ-1 после ЭИЛ стандартными твёрдыми сплавами: 4 - ТЗ0К4; 6 - ВК8; твёрдыми сплавами с добавками: 5 - Д1; 7- В1; 8 - В2; 9 - ВК8-5 % Al_2O_3 ; 10 - ВК8-20 % Ni_3Al и для сравнения: 7 - Al; 2 - Zr; 5 - Ni_3Al

Исследования параметров шероховатости поверхности показали, что высота неровностей лежит в пределах 14...22 мкм. В табл. 4.10 представлены значения среднего арифметического отклонения профиля R_a ; наибольшей высоты профиля R_{max} ; высоты неровностей профиля по десяти точкам R_z . Более гладкая поверхность наблюдается у электроискрового покрытия алюминия.

У большинства легированных слоёв параметры шероховатости примерно одинаковые, в отличие от покрытия Д1, у которого перепады по высоте превышают 100 мкм. Поэтому перед использованием изделия с данным покрытием в узлах трения потребуется дополнительная сглаживающая обработка.

Таблица 4.10. Характеристики шероховатости модифицированного поверхностного слоя ВТЗ-1

Материал анода	R_a , мкм	R_{max} , мкм	R_z , мкм
ТЗ0К4	5,3	21,7	14,8
Д1	11,5	28,3	22,4
ВК8	5,9	22,3	15,0
В1	6,1	25,8	16,0
В2	7,5	25,0	19,1
ВК8-5 % Al_2O_3	5,7	21,6	14,2
ВК8-20 % Ni_3Al	6,0	23,6	15,2

При электроискровом легировании большое значение имеет смачиваемость материалов анода и катода. При выборе режима обработки и материала электродов стремятся увеличить количество жидкофазной составляющей в продуктах эрозии. Согласно основным положениям теории электрической эрозии частицы, наблюдаемые после разряда и имеющие шарообразную или близкую к ней форму, образуются из жидкой фазы, тогда как частицы неправильной формы с рваными краями являются результатом хрупкого разрушения материала электродов. Содержание частиц твёрдой фазы более 50-60 % ухудшает формирование ЛС.

Помимо формы эрозионных частиц на свойства модифицированного слоя при ЭИЛ также оказывает влияние их размер. Более мелкие продукты эрозии анода прочнее сцепляются с подложкой, повышают сплошность и твёрдость покрытия. Для оптимального выбора легирующего материала при ЭИЛ титанового сплава ВТЗ-1 был проведён гранулометрический анализ продуктов эрозии, результаты которого представлены в табл. 4.11. Видно, что большинство исследуемых материалов эродируют в твёрдофазном

состоянии (более 65 %), исключение составляет электродный материал с самофлюсующейся добавкой В1.

Таблица 4.11. Гранулометрический состав продуктов эрозии электродов при ЭИЛ сплава ВТЗ-1

Материал анода	Твёрдая фаза			Жидкая фаза		
	Содержание, %	Размер частиц, мкм		Содержание, %	Размер частиц, мкм	
		диапазон	преобладающий		диапазон	преобладающий
Т30К4	93	25...500	100	7	25...150	50
Д1	97	10...750	50	3	25...50	25
ВК8	65	25...1000	50	35	15...150	25
В1	25	25...750	75	75	7...75	12
В2	76	10...250	50	24	5...75	10
ВК8-5 % Al ₂ O ₃	87	25...225	75	13	10...75	25

Среди продуктов эрозии металлов и сплавов преобладает крупнодисперсная фракция. Средний размер частиц составляет 50... 100 мкм, а средний диаметр сферических частиц не превышает 50 мкм. Твёрдофазная составляющая наиболее высокая у циркония (99 %), что объясняется его интенсивным окислением в условиях электроискрового воздействия. Таким образом, большинство исследуемых металлов и сплавов под действием импульсных нагрузок подвержено хрупкому разрушению и требует комплекса мероприятий по защите металлов от образования оксидных фаз.

Результаты исследования показали, что физико-механические свойства значительно зависят от материала легирующего электрода.

Для слоёв, легированных сплавами содержащими TiC, характерны максимальная микротвёрдость и коэффициент упрочнения ЛС (14,08 и 5,4 ГПа, соответственно), что объясняется высокой микротвёрдостью TiC, обнаруженного рентгенофазовым анализом в покрытии (рис. 4.20).

Добавка к карбиду титана датолитового концентрата повышает сплошность покрытия, однако незначительно снижает микротвёрдость. Испытания на износостойкость (рис. 4.21) показали, что наилучшей износостойкостью из исследованных материалов обладают ЛС, полученные в результате ЭИЛ твёрдым сплавом Т30К4 и Д1.

При легировании ВТЗ-1 сплавами на основе карбида вольфрама в ЛС помимо титана наблюдаются сложный карбид (W, Ti)C_{1-x}, что связано с растворением WC в титане. Фазовый состав покрытия практически не зависит от добавки к карбиду вольфрама. Для покрытий, полученных при ЭИЛ электродами на основе карбида вольфрама, характерна высокая сплошность. Наибольшее упрочнение оказывает твёрдый сплав ВК8 с добавлением 5 % нанопорошка оксида алюминия. Наиболее высокая износостойкость наблюдается у покрытия твёрдым сплавом ВК8 с добавкой нанопорошка Al₂O₃. Немного меньшую износостойкость имеет покрытие, полученное при ЭИЛ электродом на основе карбида вольфрама с самофлюсующейся добавкой Ni-Cr-B-Si.

По данным рентгенофазового анализа видно, что материал электрода в основном переносится без изменения фазового состава, что говорит о капельном и твёрдофазном переносе вещества с анода на катод в условиях электроискрового легирования.

Таким образом, для модифицирования поверхностного слоя на титановом сплаве ВТЗ-1 рекомендуется использовать электродные материалы на основе карбида вольфрама с добавкой нанопорошка оксида алюминия с самофлюсующейся добавкой Ni-Cr-B-Si, на основе карбида титана, полученного СВС-экструзией и на основе стандартного твёрдого сплава Т30К4.

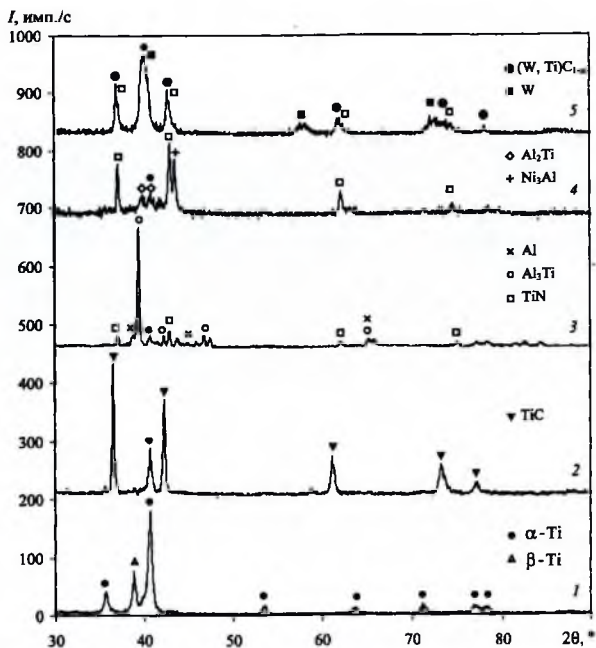


Рис. 4.20. Рентгеновские дифрактограммы сплава ВТЗ-1 (1); ЛС после ЭИЛ твёрдыми сплавами ТЗ0К4 (2), ВК8 (5); для сравнения: А1 (3), Ni₃А1 (4)

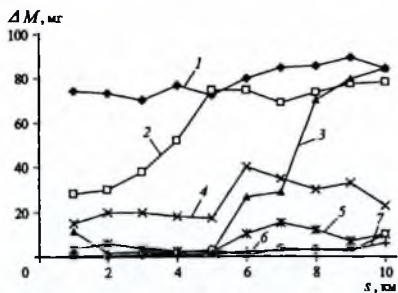


Рис. 4.21. Убыль массы ΔM образцов при испытании на трение покрытий (s - путь трения, км) после ЭИЛ стандартным твёрдым сплавом: 7 - ТЗ0К4; твёрдыми сплавами с добавками: 2 - В2; 3 - ВК8-20 % Ni₃А1; 4 - В1; 5 - ВК8-5 % А1203; 6 - Д1 и для сравнения: 1 - Ni₃А1

4.2.3. Фазовый состав и структура ЛС после ЭИЛ титанового сплава ВТ3-1 твёрдым сплавом ВК8

В работе [15] изучался фазовый состав покрытий, формирующихся при ЭИЛ деталей из ВТ3-1 электродами из карбидов вольфрама и титана, с целью оптимизации этого состава, а также исследовалось влияние поверхностно-пластической деформации (ППД) и термообработки электродных покрытий на их субструктуру и остаточные напряжения.

Ролики из сплава ВТ3-1 подвергали ЭИЛ на механизированной установке "Элитрон-348" с пневматическим электродом-инструментом и дополнительным интенсивным обдувом от пневмосети с давлением 6-8 атм, а также на ручных установках ЭФИ-25М и Элитрон-22, снабжённых электромеханическим вибратором. В качестве электродов использовался твёрдый сплав на основе WC-Co. ППД осуществляли однороликовым приспособлением. Режимы обработки приведены в табл. 4.12.

Таблица 4.12. Режимы обработки исследуемых образцов

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Нагрузка ППД, кг		50	150	300	300	300	300	300	300	300					
Нагрев, °С						150	300	450	600	800	300	600	800		
Число проходов	1					3									

*Примечание: W_e - энергия, запасённая на обкладках конденсаторов, Дж: 0,75 (для образцов 1-13); 0,65 (14); 0,45 (15). Электрод-инструмент - пневмопривод с дополнительным обдувом (для образцов 1-13), вибратор (14 и 15)

Фазовый состав, величину макронапряжений и особенности субструктуры изучали рентгенографически съёмкой дифрактограмм с цилиндрической поверхности роликов в специальном держателе на установке ДРОН-2 как в режиме непрерывного поворота образца и детектора (фазовый анализ), так и при шаговом сканировании. Использовали CuK_α -фильтрованное и CoK_α -монохроматизированное излучения.

Элементный состав и морфологию покрытий изучали с помощью растрового электронного микроскопа ISM-35 с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа.

Анализ исходных образцов из сплава ВТ3-1 показал, что в сплаве наблюдаются два твёрдых раствора легирующих элементов на основе α и β -титана.

Исследование элементного состава покрытий после ЭИЛ на механизированной установке электродом из ВК8 показало, что W не обнаружен как на поверхности, так и в слое глубиной до 60 мкм. Типичная структура поверхности показана на рис. 4.22, а.

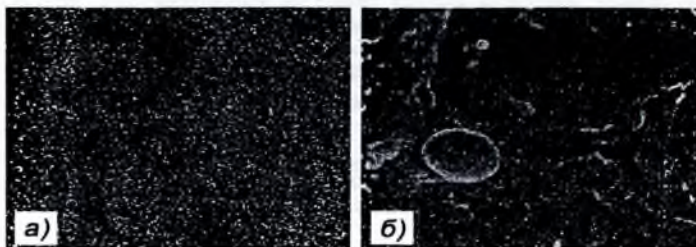


Рис. 4.22. Структура поверхности образца из сплава ВТ3-1 после ЭИЛ сплавом ВК8 на механизированной установке: а) в характеристическом рентгеновском излучении Тi, б) во вторичных электронах (500 \times)

Наблюдается равномерное распределение в слое Тi и Al. Морфология поверхности сформировавшегося слоя (рис. 4.22, б) показывает, что он образуется из жидкой фазы, при этом развиваются большие внутренние напряжения, о чём свидетельствует наличие трещин.

В то же время в поверхностном слое образцов, обработанных с использованием ручного электрода-инструмента при тех же энергетических режимах (образцы 14-15, табл. 4.12), обнаружено ~18 % по массе W и 50% по массе Ti, распределение которых показано на рис. 4.23, а, б. Видно (рис. 4.23, в), что трещины в слое практически отсутствуют.



Рис. 4.23. Структура поверхности образца из сплава ВТ3-1 после ЭИЛ сплавом ВК8 на установке ЭФИ-25М: а) изображение в характеристическом излучении Ti; б) то же в лучах W; в) то же во вторичных электронах (250 \times)

Фазовый состав ЛС представлен в табл. 4.13.

Однако как при механизированном (с пневматическим обрабатывающим устройством и обдувом), так и при ручном варианте (обрабатывающее устройство, вибратор) ЭИЛ сплава ВТ3-1 электродом из ВК8 в сформированном слое не обнаружено карбидов вольфрама. С углеродом оказались связаны Ti и Mo, входящие в состав ВТ3-1. Такой эффект можно объяснить большей степенью химического сродства к углероду титана и молибдена по сравнению с вольфрамом и приоритетным их взаимодействием с углеродом диссоциированного в искровом разряде карбида вольфрама. Выявлено, что характер формирования фазового состава при ЭИЛ существенно зависит от типа электрода-инструмента, которым осуществляется электрода-инструмента, которым осуществляется обработка. Наличие большой касательной скорости контакта электрода с деталью и обдув детали воздухом, вероятно создают условия для существенного перемешивания металла в ванночке микрорасплава и выноса свободного титана на поверхность. Кроме этого, интенсивный обдув, видимо, приводит к окислению свободного (в результате диссоциации WC) вольфрама и его возгонке ($t_{\text{возг}} \sim 850^\circ\text{C}$). Также следствием обдува, вероятно, является и образование Ti (C, N, O).

Таблица 4.13. Фазовый состав образцов после ЭИЛ

№ образца	l , мм	d/n , Å	Фаза	НKL
1	8	2,536	α -Ti	10.0
2	70	2,436	Ti (C, N, O)	111
3	18	2,359	Mo ₂ C	00.2
4	10	2,329	α -Ti	00.2
5	110	2,281	β -Ti	110+10.1
6	70	2,236	α -Ti	10.1
7	70	2,102	Ti (C, N, O)	200
8	3	1,758	Mo ₂ C	10.1
9	10	1,725	α -Ti	10.1
10	14	1,611	β -Ti	200
11	20	1,487	Ti (C, N, O); Mo ₂ C	220+11.0
12	8	1,467	α -Ti	11.0
13	5	1,338	Mo ₂ C	10.3
14	20	1,319	β -Ti	211

Вид участка дифрактограммы образца из сплава ВТЗ-1 после ЭИЛ на установке с пневматическим электродом-инструментом показан на рис. 4.24.

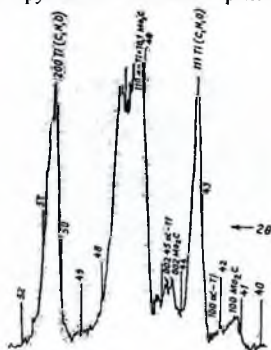


Рис. 4.24. Участок дифрактограммы поверхности образца из сплава ВТЗ-1 после ЭИЛ сплавом ВК8 на механизированной установке

Фазовый состав образцов 14, 15, обработанных в ручном режиме (вибродержатель), резко отличается от такового для покрытий полученных с помощью пневматического электрода-инструмента (табл. 4.14).

Таблица 4.14. Фазовый состав образцов после ЭИЛ (образцы 14, 15)

№ образца	l, мм	d/m, Å	Фаза	НКЛ
1	83	2,451	Ti (C, N)	111
2	110	2,235	W	110
3	33	2,126	Ti (C, N)	200
4	15	1,582	W	200
5	15	1,502	Ti (C, N)	220
6	22	1,300	W	211
7	32	1,285	Ti (C, N)	311

При нагреве образцов, прошедших ЭИЛ (без последующей ППД), на 300 °С фазовый состав не изменяется. Период решетки Ti (C, N, O) уменьшается от 4,21 до 4,185 Å за счёт растворения в нём кислорода. Если судить по периоду решётки, то практически образуется оксид титана TiO ($\alpha=4,18 \text{ \AA}$) [3]. После нагрева до 600 °С в слое исчезают линии, β-твёрдого -раствора, основной фазой в этом случае становится α-твёрдый раствор (наблюдаются линии окислов TiO и TiO₂). Нагрев образцов после ЭИЛ до 800 °С существенно уменьшает количество TiO и приводит к росту количества рутила TiO₂.

Поверхностная пластическая деформация после ЭИЛ не изменяет фазового состава, а последующий нагрев приводит к следующим эффектам: начиная от 300 °С образуется TiO. Количество этой фазы с ростом температуры нагрева уменьшается. Так же непрерывно снижается количество β-фазы, но в отличие от нагрева сразу после ЭИЛ β-фаза ещё обнаруживается и после нагрева до 600°С. Начиная от температуры 450 °С появляются линии рутила (TiO₂). Фазовый состав образцов после нагрева на 800 °С совпадает с тем, что наблюдается в образцах без ППД.

Определение макронапряжений, которые возникли после ЭИЛ и ЭИЛ+ППД проводили методом $\sin^2\psi$ по смещению линий трёх основных фаз: линии 10.1 α-Ti, 110 β-Ti и 200 Ti (C, N, O) или TiO. Значения макронапряжений представлены в табл. 4.15.

Таблица 4.15. Величина макронапряжений σ_m (МПа)

Вид обработки	P, кг	β -Ti	α -Ti	Ti (C, N, O)
ЭИЛ		-425±170	-330±130	+330±130
ЭИЛ+ППД	50	-355±170	-265±130	+330±130
	150	-425±170	-530±130	+200±130
	300	-565±170	-725±130	-260 ±130
То же, 3 прохода	300	-990±170	-1190±130	-530±130

Анализ данных табл. 4.15 позволяет предположить, что суммарные напряжения в слое после ЭИЛ невелики. Поверхностная деформация заметно изменяет напряжения, лишь начиная с нагрузки P=150 кг. Вероятно, суммарные напряжения при этом уже сжимающие. При обкатке с нагрузкой P =300 кг макро напряжения в слое возрастают и остаются сжимающими во всех трёх фазах.

Исследование изменения величины макронапряжений при нагреве образцов после ЭИЛ и ППД затруднено тем, что нагрев проводили на воздухе и в ходе его изменялся фазовый состав. Поэтому с уверенностью можно утверждать лишь о том, что величина макронапряжений в твёрдом растворе на основе α -Ti и Ti (C, N, O) уменьшается при нагреве на 450 °C и становится равной нулю при нагреве на 600-800 °C.

Сложный фазовый состав покрытия, образовавшегося после ЭИЛ, не позволяет исследовать традиционные параметры тонкой структуры: характер распределения и плотность дислокаций или размеры блоков и величину микродеформаций. В связи с этим изучение было ограничено определением физического уширения линий с малыми индексами. Анализ влияния ЭИЛ и последующего ППД проводили по линиям 110 β -Ti, 10,1 α -Ti и 200 фазы Ti (C, N, O).

В табл. 4.16 приведены результаты определения физического уширения линий различных фаз после ЭИЛ и последующего ППД. Видно, что при обкатке роликом физическое уширение всех линий возрастает, однако это возрастание значительно больше для фазы на основе (β -Ti и наименьшее для прочной и хрупкой карбо-окси-нитридной фазы.

Изучение изменения параметров субструктуры при нагреве образцов после ЭИЛ и ЭИЛ+ППД проводили по линии 200 карбо-окси-нитридной фазы. Результаты представлены в табл. 4.17.

По изменению β в данном случае нельзя судить об изменении дефектности кристаллической решётки фазы Ti (C, N, O) из-за сложных фазовых превращений, происходящих в слое. Однако можно сделать вывод, что при нагреве в диапазоне температур 300-450 °C формируется субструктура с наименьшим градиентом дефектности слоя по глубине.

Таблица 4.16. Физическое уширение линий, β (град). CuK α -излучение

Вид обработки	P, кг	$\beta_{110}(\beta\text{-Ti})$	$\beta_{10.1}(\alpha\text{-Ti})$	β_{200} [Ti (C, N, O)]	
				слой 6,0 мкм	слой 4,7 мкм
ЭИЛ		0,46±0,05	0,46±0,05	0,25±0,03	0,24±0,03
ЭИЛ+ППД	50	0,67±0,06	0,47±0,05	0,24±0,03	0,27±0,03
	150	0,72±0,06	0,51±0,05	0,31±0,03	0,30±0,03
	300	0,79±0,07	0,56±0,04	0,38±0,04	0,45±0,04
То же, 3 прохода	300	1,57±0,14	1,18±0,11	0,35±0,04	0,43±0,04

Таблица 4.17. Изменение физического уширения β (град) при нагреве, CuK α -излучение. Обработка ЭИЛ+ППД при P=300 кг

Нагрев, °C	β_{200} [Ti (C, N, O)]	
	Слой 6 мкм	Слой 4,7 мкм
20	0,38±0,04	0,45±0,04
150	0,39±0,06	0,50±0,06

300	0,38±0,05	0,35±0,05
450	0,42±0,05	0,42±0,05
600	0,24±0,03	0,24±0,04
800	0,26±0,02	0,25±0,03
800 (без ППД)	0,07±0,02	0,07±0,02

Таким образом, показано, что тип электрода-инструмента и его кинематика существенно влияют на фазовый состав формирующегося на поверхности слоя. Так, при ЭИЛ титана сплавом ВК8 в механизированном режиме (с интенсивным обдувом) в слое не обнаружено никаких вольфрамсодержащих фаз, но наблюдаются α - и β -фазы на основе титана и окси-карбо-нитриды титана. В то же время ЭИЛ с использованием электрода-инструмента электромагнитного типа привело к образованию в слое карбо-нитрида титана и чистого вольфрама. Свободный титан (в отличие от механизированного способа ЭИЛ) не обнаружен. Отсутствовал в покрытии, как и при механизированном ЭИЛ, карбид вольфрама.

Сочетание режимов ЭИЛ, ППД и последующего нагрева позволяют существенно изменять фазовый состав, уровень и характер распределения макронапряжений, а также, вероятно, параметры субструктуры в поверхностном слое.

4.2.4. ЭИЛ титановых сплавов ВТ9 и ВТ20 твёрдым сплавом Т15К6 с использованием металлов и графита для пассивации подложки и упрочнения

Для этого на примере двух титановых сплавов – ВТ9 и ВТ20, широко применяемых в технике были проведены детальные исследования процесса ЭИЛ с использованием разобренных генераторов электрических импульсов и различных типов электродов-инструментов (вибрирующих и вращающихся) [2].

Чтобы исключить субъективный фактор, ЭИЛ осуществлялось на действующем макете механизированной установки (специально разработанном для этих целей) со стабилизацией процесса при автоматическом регуляторе точного поддержания межэлектродного промежутка. За основу были взяты серебро, графит, хром и твёрдый сплав Т15К6. Серебро и графит, как слабо взаимодействующие с титаном, выбирались для пассивации и создания на титановой подложке барьерных слоев, а хром и металлокерамический твёрдый сплав - для получения поверхностных слоев с высокой твёрдостью.

Для вибрирующих электродов-инструментов обрабатываемыми электродами служили бруски размером 3x4x40 мм, а для вращающихся электродов-инструментов — стержни диаметром 2-6, длиной 40 мм. Кроме того, серия экспериментов проводилась электродом в виде диска диаметром 16 мм и толщиной 2 мм из графита и Т15К6. Катодами служили втулки диаметром 30, шириной 15 и толщиной стенки 3 мм из титановых сплавов ВТ9 и ВТ20.

ЭИЛ осуществлялось в диапазоне частот следования электрических импульсов (200-2000 Гц). Для исключения отрицательного влияния кислорода, способствующего образованию хрупких окислов, часть экспериментов проводилась в среде аргона марки А, который подавался в зону обработки через специальное дозирующее устройство при избыточном давлении 0,1 атм. и расходе ~ 0,5 л/мин.

Изучение динамики эрозии анода (обрабатываемого электрода) и формирования покрытия на катоде проводилось по традиционной схеме и заключалось в фиксировании на аналитических весах расхода анода и прироста катода через определенные промежутки времени (15 и 30 с) при обработке одной и той же поверхности и построении графиков $y_a = f(t)$ и $y_k = f(t)$, где y_a — количество эродированного материала анода за время ЭИЛ; y_k — общий прирост массы катода за это же время; t — время ЭИЛ данной поверхности. Энергия электрических импульсов изменялась от 0,1 до 3,0 Дж.

Результаты предварительных экспериментов показали, что при ЭИЛ вибрирующими электродами-инструментами возможно нанесение ЭИЛ-покрытий толщиной до 30-35 мкм со сплошностью 90-95% и при производительности до 1,5 см²/мин. При ЭИЛ вращающимся

электродом-инструментом с осевым электродом из Т15К6, расположенным по нормали к обрабатываемой поверхности, были получены равномерные, высокой сплошности (до 98%) слои, максимальная толщина которых достигала 18-20 мкм. При этом наблюдалась значительная неустойчивость процесса: торцевая часть электрода вместе с нанесением материала "шлифует" покрытие благодаря своей высокой твердости.

В связи с этим проводились эксперименты при расположении осевого электрода под разными углами к нормали. Наиболее устойчивый процесс ЭИЛ обеспечивается при углах к нормали от 12 до 30°. В этом случае эпюра контакта обрабатывающего электрода с деталью представляет собой тонкую линию шириной 0,2-0,5 мм. Плотность тока в столь узком контакте значительно выше, чем при расположении обрабатывающего электрода по нормали к поверхности катода, вследствие чего и температура в этом месте выше, что приводит к увеличению количества эродированного материала анода и соответственно к росту толщины ЛС.

В дальнейшем, для снижения эрозии титанового катода ЭИЛ проводили по следующей схеме. Вначале поверхность, подлежащая легированию, обрабатывалась графитовым или серебряным анодом в режиме энергии 0,1 Дж с удельным временем 1 мин/см² для пассивации поверхности катода. После чего легирование осуществлялось анодом из Т15К6 с таким же удельным временем обработки, но при энергии электрических импульсов, равной 0,5 Дж.

Полученные результаты показали, что ЭИЛ по такой схеме гораздо более эффективно, так как позволяет значительно снизить эрозию титанового катода на начальном этапе процесса и сформировать равномерные по толщине электроискровые покрытия. Максимальная толщина покрытий из твердого сплава Т15К6 достигала ~ 50 мкм.

В этом же плане ряд экспериментов проводился с оригинальным электродом-инструментом в виде дисков из графита или твердого сплава Т15К6 диаметром 16 и шириной 3 мм. Дисковый электрод размещался таким образом, чтобы ось его вращения была параллельна оси цилиндрического образца. При этом процесс ЭИЛ в одном случае проходил так, чтобы дисковый электрод вращался от собственного привода со скоростью 250-300 об/мин или против вращения катода-детали, а в другом – чтобы он отключался от привода и приводился во вращение за счёт трения с обрабатываемой деталью. В последнем варианте процесс ЭИЛ отличается более высокой стабильностью даже в отсутствие электронного регулятора величины межэлектродного зазора. При этом постоянство рабочего тока поддерживалось в течение долгого времени (~ 35-40 мин).

Микроструктурный анализ образцов с покрытиями, полученными при упомянутых выше вариантах ЭИЛ, показал, что при предварительной пассивации поверхности титана химически менее активными материалами, чем титан (такими, как графит, серебро), а затем при обработке электродом из никеля в указанном режиме были получены покрытия более высокого качества, чем в случае обработки без пассивации.

На рис. 4.25 представлены микрофотографии зоны ЭИЛ без предварительной пассивации поверхности титана и при ее пассивации в чистовом режиме.

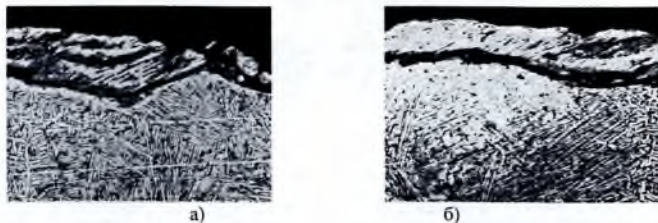


Рис. 4.25. Микроструктура образца титанового сплава ВТ20, подвергнутого ЭИЛ без предварительной пассивации поверхности графитом (а) и при пассивации её в режиме энергии разряда 0,3 Дж (б). х 500

Из рисунка видно, что при обычном ЭИЛ в приповерхностных слоях титанового катода очень чётко виден результат эффекта сильной эрозии. На начальном этапе в результате взаимодействия никеля с титаном происходит сильная эрозия подложки с образованием глубоких лунок. Далее по мере снижения активности поверхности за счёт образования окислов, твёрдых растворов и т.п. начинается процесс нанесения покрытия: образовавшиеся лунки заполняются эродированным материалом обрабатываемого электрода, сформированные покрытия неравномерны по толщине и имеют много дефектов в виде микротрещин.

В то же время, когда вначале титановая поверхность обыскивалась графитовым электродом в чистовом режиме 0,3 Дж, а основной процесс ЭИЛ проходил в режиме энергии разряда 1,0-1,2 Дж, полученные слои обладали более высоким качеством: равномерны по толщине, меньше микротрещин и больше сплошности (97-98%) (рис. 4.25, б).

Не менее интересные результаты получены при ЭИЛ одним и тем же графитовым электродом в виде стержня диаметром 5 мм, вращающимся со скоростью 1000 мин⁻¹, но с предварительным этапом пассивации поверхности в режиме низкой энергии разряда, составляющей 0,2-0,3 Дж при частоте следования импульсов 1500-2000 Гц с последующим ЭИЛ в режиме энергии 1,0-1,2 Дж при той же частоте следования импульсов. В результате обработки на титане формируется равномерный слой темно-серого цвета твёрдостью 750-900 кгс/мм², толщиной 12-15 мкм. Рентгеновский анализ показал наличие в слоях фаз карбида титана (TiC), рутила (TiO₂) и свободного графита. Можно ожидать, что слои с подобной структурой отличаются высокой износостойкостью.

В заключение была проведена оптимизация технологических режимов легирования внутренних поверхностей для моделей реальных деталей из титанового сплава BT20 в диапазоне диаметров 62-140 мм.

При вращающейся детали частота вращения и скорость выбирались такими, чтобы можно было обеспечить смещение обрабатываемого электрода на ¼ диаметра образованной лунки [16] за время, прошедшее между двумя последующими разрядами. Происходило перемешивание расплавленных и размягчённых зон материала обоих электродов, их взаимное проникновение друг в друга, что обеспечивало уменьшение шероховатости поверхности.

Из условий обеспечения обработки всех типоразмеров деталей в указанном диапазоне диаметров 62-140 мм был разработан механизм вращения заготовки с частотой 0,5-10 об/мин.

При вращающемся электроде-инструменте обеспечивалось вращение обрабатываемого электрода в диапазоне частот 200-2000 мин⁻¹, однако оптимальная частота вращения, при которой происходил устойчивый процесс ЭИЛ, составляла 800-1000 мин⁻¹. При большей частоте усиливался эффект "шлифования" поверхности торцем твёрдосплавного электрода из T15K6. При меньшей – из-за частого схватывания обрабатываемого электрода с заготовкой, нарушалась устойчивая работа генератора электрических импульсов и самого электрода-инструмента.

В случае использования линейно перемещающегося электрода вдоль обрабатываемой поверхности скорость перемещения обычно реализуется с использованием механизированного процесса ЭИЛ, позволяющего реализовать перемещение электрода равномерно вдоль обрабатываемой поверхности. В этом случае предъявляются высокие требования к устойчивости работы механизмов вращения детали и перемещения электрода-инструмента.

При выполнении работы использовался механизм скачкообразного, дискретного перемещения обрабатываемого электрода. При совершении одного оборота детали обрабатывающий электрод смещался на величину ¼ или ½ диаметра электрода, и таким образом реализовывался принцип ЭИЛ, описанный в работе [16], при котором нанесённые покрытия получались наилучшего качества.

Таким образом, комплексные исследования ЭИЛ титановых сплавов BT9 и BT20 электродами из переходных металлов IV-VI и VIII групп, а также алюминием, серебром,

графитом и твёрдым сплавом Т15К6 позволили установить основные закономерности процесса и предложить решение проблемы интенсивной эрозии катода предварительной пассивацией электродами из графита и серебра в режимах электрических импульсов порядка 0,1-0,3 Дж, после которой проводится обработка твердосплавным электродом из Т15К6.

4.2.5. Структура и состав ЛС титановых сплавов после ЭИЛ твёрдыми сплавами Т15К6, ВК6М и металлами

При ЭИЛ обычно формируются поверхностные слои со сложным фазовым составом, зависящим от материала электродов, и мелкодисперсной кристаллической структурой. Было показано, что благодаря высоким скоростям нагрева и охлаждения, подбирая соответствующим образом режим процесса и материалы электродов, при ЭИЛ возможно получение не только мелкокристаллических структур, но и аморфно-кристаллических и даже аморфных.

Так, возможность формирования поверхностного аморфного слоя с помощью искровых разрядов была показана в [17] на примере обработки сплава $Fe_{80}V_{14}$, который при невысокой скорости охлаждения (10^4 - 10^5 град/с) обладает свойством аморфизации. Установлено, что аморфизация ЛС существенно зависит от параметров и условий развития искрового разряда. На титане она была отмечена при ЭИЛ его никелем. Эти исследования проводились для выявления закономерностей фазовых превращений в поверхностных слоях титана марки ВТ1-0 при его обработке в различных условиях. О формировании аморфно-кристаллической структуры судили по виду дифрактограмм, представляющих собой сочетание диффузного гало, характерного для аморфных материалов, с селективным максимумом Ti_2Ni , получаемого при энергии разряда $W < 0,3$ Дж.

На титановых сплавах типа ОТ4, ВТ 1, ВТ6 при использовании различных электродных материалов были изучены структурные и фазовые превращения и показаны широкие возможности ЭИЛ для повышения износостойкости. С учётом перспективности титановых сплавов марки ВТ14 и ВТ22 в качестве конструкционных материалов представляло интерес на этих сплавах рассмотреть особенности (в основном структурных и фазовых превращений) ЭИЛ различными электродными материалами и одновременно оценить возможность формирования аморфных структур как более эффективных для поверхностей трения. Поверхность образцов размером 20x20x10 мм из титановых сплавов ВТ14 и ВТ22 подвергали ЭИЛ графитом марки МПГ6, кобальтом, танталом, твердосплавными материалами Т15К6 и ВК6Э, а также применяли комбинированный вариант – сначала обработку проводили никелем, а затем карбидом кремния или бора. Процесс осуществлялся на установке типа ЭФИ в пяти режимах с энергией разряда $W = 0,1; 0,24; 0,84; 2,7; 5,4$ Дж. Обработывалась поверхность размером 2 см² в течение 2, 4, 8 мин (рис. 4.26).

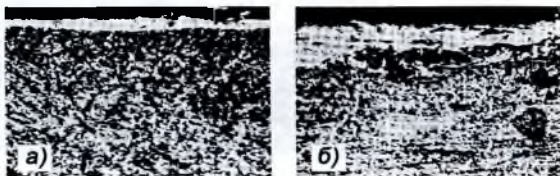


Рис. 4.26. Поперечные шлифы образцов из титанового сплава ВТ14, подвергнутого ЭИЛ анодами из твёрдого сплава Т15К6 (а) и, для сравнения, тантала (б); $\times 250$

Рентгенографическое исследование сформированных слоёв проводилось на дифрактометре ДРОН-2,0. Съёмка всех образцов велась в одинаковых условиях, что позволяло дать сравнительную качественную оценку фаз, составляющих покрытие. В

таблице 4.18 представлены результаты рентгенофазового анализа по основным анодным материалам при обработке с энергией разряда 0,24 и 5,4 Дж.

По данным рентгенографических исследований на поверхности изучаемых титановых сплавов после ЭИЛ формируется в основном кристаллическая структура. Незначительные признаки аморфизации отмечаются только при нанесении комбинированных покрытий при использовании в качестве анода никеля с карбидом кремния при обработке с $W < 0,24$ Дж.

Таблица 4.18. Фазовый состав поверхностного слоя титанового сплава ВТ14 после ЭИЛ

№ образца	Материал анода	Фазовый состав
1	Сплав Т15К6	TiC, W
2	Сплав ВК6М	TiC, W
3	Кобальт	Интерметаллиды CoTi
4	Графит	TiC, C, Ti
5	Ni+SiC	Ti, следы T ₂ Ni, TiC
6	Ni+V ₂ C	Ti, следы NiO, Ti ₂ Ni

Металлографические исследования показали, что в большинстве случаев на поверхности образцов формируется слой толщиной 20-50 мкм, твердость которого в 3-5 раз превышает твердость подложки и наносимых материалов, при этом сплошность покрытия составляет 80-90%. Сформированное покрытие устойчиво к воздействию кислот и щелочей, поэтому на фотографиях, как обычно, выделяется в виде белого слоя (рис. 4.26), величина которого определяется энергией разряда и временем обработки.

Относительно равномерными по величине и структуре формируются поверхностные слои после ЭИЛ кобальтом, танталом, графитом и комбинированными анодами. Более пористые и неравномерные слои наблюдаются после обработки твердыми сплавами типа Т15К6 и ВК6 (рис. 4.26, а). При обработке чистыми металлами отчетливее выявляется переходная зона покрытие-титановый сплав, структура которой изменяется в результате термических и диффузионных процессов (рис. 4.26, б).

Детальное изучение ЛС проводилось электронно-микроскопическим методом с применением целлюлозно-угольных реплик с экстрагированными частицами с поверхностей исследуемых образцов. Электронно-микроскопические исследования топографии поверхностей подтвердили существенное влияние на качество сформированного ЛС материала анода. Так, наиболее грубая поверхность возникает при обработке титана твердыми сплавами (рис. 4.27, а), когда при полярном переносе помимо жидкой и паровой фаз на катод возможен перенос части материала анода и в твердой фазе.



Рис. 4.27. Электронные микрофотографии поверхности титанового сплава ВТ14, подвергнутого ЭИЛ твердым сплавом Т15К6 (а), кобальтом (б) и графитом (в)

В этом случае на поверхности имеются отдельные неравномерно распределенные грубые выступы с острыми краями, создающими повышенную шероховатость ЛС. При ЭИЛ кобальтом и танталом преобладает капельно-жидкий перенос, и неровности имеют плавные края и более равномерное распределение в зоне обработки (рис. 4.27, б). Поверхность высокого качества формируется при ЭИЛ титановых сплавов графитом (рис. 4.27, в), причём

в обработанной зоне отмечаются отдельные гладкие площадки и блочная структура, подобная сетке Франка-Рида или трёхмерной ячеистой структуре.

Электроннография в основном подтвердила данные рентгенографических исследований (рис. 4.28,а,б), но в то же время электронограммы, снятые с поверхностей титановых сплавов, легированных графитом, указывают на аморфизацию сформированного слоя (рис. 4.28,б). Состояние это довольно устойчивое, но длительные выдержки под пучком в электронном микроскопе приводили к частичной кристаллизации экстрагированных частиц, о чём свидетельствует появление большого количества мелких рефлексов на кольцевых электронограммах.

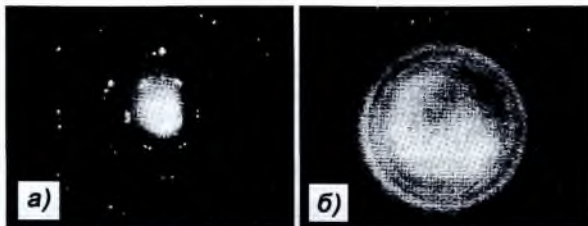


Рис. 4.28. Электронограммы поверхности титанового сплава ВТ14, подвергнутого ЭИЛ кобальтом (а) и графитом (б)

Таким образом, при ЭИЛ титановых сплавов ВТ14 и ВТ22 на поверхности формируются слои сложного фазового состава, качество которых более высокое при использовании анодов из чистых металлов (Ta, Co) и графита. При обработке последним отмечается аморфизация ЛС.

Литература к главе 4

1. Самсонов Г.В., Михайлов В.В., Верхотуров А.Д., Гитлевич А.Е., Науменко В.Я. Эрозия и формирования упрочнённого слоя при электроискровом легирования титана карбидами // Электронная обработка материалов. 1974, № 3. С. 30-32.
2. Михайлов В.В., Бачу К.А., Пасинковский Е.А., Перстянку П.В. К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов // Электронная обработка материалов. 2006, № 3. С. 106-111.
3. Г.В. Самсонов, И.Ф. Прядко, Л.Ф. Прядко. Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976. 339 с.
4. Г.В. Самсонов, А.Н. Лемешко. Закономерности электроискрового разрушения тугоплавких металлов с углеродом, бором // Электронная обработка материалов. 1969, № 6. С. 3-6.
5. Золотых Б.Н., Коробова И.П., Стыгин Э.М. О роли механических факторов в процессе эрозии в импульсивном разряде / Физические основы электроискровой обработки. М.: Наука, 1966. С. 63-73.
6. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Сычев В.С., Михайлов В.В. Закономерности эрозии карбидов и боридов при электроискровом легировании // Электронная обработка материалов. 1974, № 2. С. 24-27.
7. Золотых Б.Н. Физические основы электроискровой обработки металлов. М.: Гостех издат, 1953. 92 с.
8. Золотых Б.Н. О физических процессах при электроэрозионной обработке // Физика и химия обработки материалов. 1967, № 1. С. 7-17.
9. Верхотуров А.Д. Исследование закономерностей процесса электроискрового легирования поверхностей тугоплавкими металлами и соединениями. Автореф. канд. техн. наук. Киев. ИПМ АН УССР, 1971. 34 с.
10. Рыбалко А.В., Сименел А.В., Сахин О. Электроискровое легирование титанового сплава ВТ3-1 карбидом вольфрама // Металлообработка. 2005, № 6. С. 14-20.
11. Рыбалко А.В., Сименел А.В., Сахин О. Современная установка для электроискрового легирования // Металлообработка. 2003, № 6. С. 38-40.
12. Ткаченко Ю.Г., Горбатов И.Н., Юрченко Д.З., Михайлов В.В. Характеристики трения сплава титана, упрочнённого методом электроискрового легирования тугоплавкими карбидами // Электронная обработка материалов. 1977, № 5. С. 35-38.
13. Николенко С.В., Верхотуров А.Д., Коваленко С.В. Поверхностная обработка титанового сплава ВТ20 электроискровым легированием // Перспективные материалы. 2003, № 3. С. 13-19.
14. Николенко С.В., Пячин С.А., Пугачевский М.А. Электроискровое легирование поверхности титанового сплава ВТ3-1 // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008, № 5. С. 35-40.
15. Михайлов В.В., Иванов А.Н., Фомичёва Е.И., др. Фазовый состав и структура поверхностного слоя титанового сплава ВТ3-1 // Электронная обработка материалов. 1993, № 2. С. 12-15.
16. Лазаренко Н.И. Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверхностей электрическими импульсами. М.: Изд-во АН СССР. Вып. 2. 1960. XX с.
17. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Таран Г.Ф., др. Особенности структурных превращений в поверхностных слоях титановых сплавов при электроискровом легировании // Электронная обработка материалов. 1987, № 4. С. 12-22.

ГЛАВА 5. Разработка и исследование новых керамических электродных материалов для ЭИЛ титановых сплавов и керамики

Современные темпы производства выдвигают повышенные требования к скорости инструментальной обработки и свойствам материалов-инструментов, что ведёт к увеличению доли керамики в применяемых инструментальных материалах, а также к широкому использованию покрытий. Нанесение керамики на композиционные керамические подложки является новым направлением в материаловедении ЭИЛ. Первые работы этого направления были связаны с электроискровым нанесением композиционной керамики на твёрдый сплав WC-Co [1, 2] для повышения рабочих характеристик твердосплавного режущего инструмента. Необходимость нанесения износо-, коррозионностойких покрытий на вольфрамсодержащие твёрдые сплавы и тенденция замены твёрдосплавных режущих пластин на безвольфрамовые обусловлена низкой коррозионной стойкостью вольфрамокобальтовых сплавов, ограничивающей рабочую температуру инструмента до 700-730 °С. В связи с этим представляет интерес исследование закономерностей электропереноса высокотемпературных коррозионностойких композиционных керамик на основе тугоплавких соединений циркония и титана в системах “керамика-керамика (катод)”.

Высокую прочность, твёрдость, трещиностойкость и высокий уровень триботехнических характеристик при повышенных нагрузочно-скоростных параметрах имеет композиционная керамика на основе систем Ti(Zr)B₂-SiC и AlN-Ti(Zr)B₂, а керамика на основе AlN – также и коррозионную стойкость. Такие свойства позволяют рассмотреть перспективы использования материалов этих систем в качестве инструментальных для высокоскоростного резания.

Цель данного раздела – показать закономерности электропереноса, структурно-фазовые превращения при ЭИЛ в системах “керамика-керамика” с использованием композиционных материалов состава (об. %): 65,83AlN-29,96ZrB₂-4,21ZrSi₂ (ЦБСАИ); 37,47TiN-62,53AlN (ТАИ) [4]; 79,22ZrB₂-20,78SiC (ЦБСИ) и 57,33AlN-42,67TiB₂. Проведённые исследования в работах [1, 4, 5, 13] показывают перспективность применения этих электродных материалов.

5.1. Кинетика электропереноса при электроискровом легировании в системах “керамика-керамика”

Основным технологическим параметром ЭИЛ является коэффициент массопереноса:

$$K_t = \frac{\sum \Delta k}{\sum \Delta a},$$

где $\sum \Delta k$ – суммарный привес катода, $\sum \Delta a$ – суммарная эрозия анода, t – время ЭИЛ.

Величина привеса катода определяется как:

$$\Delta k = \Delta k' - \Delta k''.$$

где $\Delta k'$ – масса закрепившихся на поверхности катода продуктов электроэрозии материала анода, $\Delta k''$ – масса эродированного материала подложки.

В общем случае с поверхности катода материал удаляется в жидкопаровой и твёрдой фазах из микрорванны расплава, образующейся под действием искрового разряда. Для тугоплавких металлов, эродирующих в основном в жидкопаровой фазе, величиной $\Delta k''$ пренебрегают. Для керамических подложек, эродирующих с большой долей твёрдофазной составляющей, это условие не так однозначно. Для легкоплавких металлов и сплавов (Al, Mg и др.) $\Delta k'' > \Delta k'$, поэтому формирование ЛС сопровождается потерей массы катода и требуются специальные меры для подавления электроэрозии легкоплавких подложек.

Согласно современным представлениям, электроэрозия анода в условиях искрового разряда вызвана термомеханическим действием струй паров материала катода (факелов), вылетающих по нормали к поверхности электрода совместно с пакетом электронов со скоростью до нескольких километров в секунду. Образование факела обусловлено следующим. При сближении электродов вследствие шероховатости поверхности катода

возникает ток автоэлектронной эмиссии высокой плотности ($\sim 10^8$ А/см²), приводящий к микровзрыву вещества в жидкой и паровой фазах. Пары вещества из-за ионизации в плазме и образования возбуждённых атомов имеют вид светящихся факелов. Единичный акт (с одного острия поверхности), длящийся 10^{-8} - 10^{-9} с, прекращается вследствие теплоотвода, выброса расплавленного металла и уменьшения плотности тока. Размер участка поверхности, отвечающий факелу с пакетом автоэлектронов, не превышает 0,1 мм. Такой размер соответствует размеру контактной площадки алмазной пирамидки индентора, что позволяет рассмотреть ударное воздействие факела как внедрение индентора при одновременном наложении температурного поля.

На рис. 5.1 представлена схема микроструктурного термомеханического разрушения керамики под действием факела с учётом аналитической модели индентирования хрупких материалов Галанова-Григорьева.

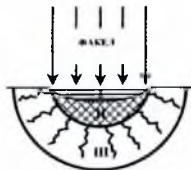


Рис. 5.1. Схема микроструктурного термомеханического разрушения керамики под воздействием факела: I зона плавления-кристаллизации; II зона фрагментации; III зона растрескивания

Согласно этой модели, разрушение хрупких материалов определяется их прочностными свойствами и характеризуется образованием под индентором зоны (ядра) фрагментированного материала за счёт сдвиговых микроэффектов, возникающих при сжатии.

Таким образом, при термомеханическом воздействии факела на поверхность керамического материала (анода) источником твёрдофазной эрозии могут быть как зона кристаллизации расплава (за счёт образования термических трещин), так и зона фрагментации материала. Поэтому в таблице 5.1 электроэрозия исследованных композитов сопоставлена с их прочностными характеристиками – твёрдостью H_{μ} , прочностью на изгиб $\sigma_{изг}$, а также коэффициентом трещиностойкости $K_{тс}$.

Таблица 5.1. Сопоставление параметров электропереноса с физико-механическими свойствами материала анода при ЭИЛ в системе “керамика-керамика”

Анод / катод	K_t , % ($t = 3$ мин/см ²)	$\Delta\alpha \cdot 10^{-4}$, см ³ ($t = 1$ мин/см ²)	H_{μ} , ГПа (при нагрузке 2 Н)	$\sigma_{изг}$, МПа	$K_{тс}(A)$, МПа·м ^{1/2}	$\frac{K_{тс}(K)}{K_{тс}(A)}$
AlN-TiB ₂ / Ст. 45	58,0	2,1	18,5	450	4,95	—
ЦБСАН / ЦБСИ	45,5	2,8	25,5	600	4,8	<1 (0,88)
ЦБСИ / ЦБСАН	66,3	3,6	35,0	576	4,2	>1 (1,14)
ТАН / ЦБСИ	—	6,7	20 ± 0,5	750	4,2	—

На рис. 5.2,а представлена кинетика электропереноса для двух противоположных по материалу пар электродов ЦБСИ₁/ЦБСАН_к и ЦБСАН₁/ЦБСИ_к. Следует отметить, что при $t > 3$ мин/см² скорость эрозии анода из ЦБСАН и привеса катодов (ЦБСАН, ЦБСИ) уменьшаются за счёт образования вторичной структуры на рабочей поверхности анода и негативного влияния остаточных напряжений в легированном слое на катоде. Напротив, материал анода ЦБСИ₁ эродирует с высокой постоянной скоростью, по-видимому, превышающей скорость формирования вторичной структуры. Различие кинетики электропереноса керамических электродов ЦБСАН и ЦБСИ обусловлено их разной трещиностойкостью (табл. 5.1): более низкая трещиностойкость керамики ЦБСИ ответственна за повышение твердофазной составляющей эрозии как ЦБСИ-анода, так и ЦБСИ-катода. Это объясняет увеличение эрозии ЦБСИ-анода и уменьшение привеса ЦБСИ-

катода по сравнению с электродами (анодом и катодом) ЦБСАН с учётом одинакового адгезионного взаимодействия на границе "покрытие-основа" в рассматриваемых системах на основе ZrB₂.

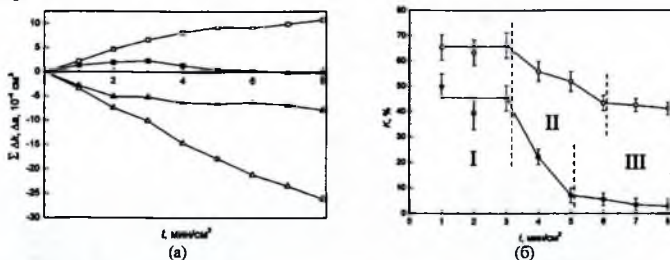


Рис. 5.2. Кинетика (а) и коэффициент (б) массопереноса для систем ЦБСАН/ЦБСИ (катод) (■, ▲, ●) и ЦБСИ/ЦБСАН (анод) (□, △, ○)

Кинетика коэффициента массопереноса K_i (рис. 5.2,б) в системах "керамика-керамика" так же, как в системах "керамика-металл", носит трёхстадийный характер, отражающий процессы, протекающие на рабочих поверхностях электродов: постоянство K_i на I этапе в отсутствие вторичной структуры на аноде и остаточных напряжений на катоде; уменьшение K_i в условиях формирования вторичной структуры на аноде и накопления остаточных напряжений на катоде (этап II); стабилизация величины K_i на этапе III, когда истинным объектом электроэрозии становится вторичная структура на аноде при установившемся уровне остаточных напряжений на катоде. Таким образом, характер зависимостей $K_i(t)$ для систем "керамика-керамика" и "керамика-металл" в целом одинаков (рис. 5.2) и отражает трёхстадийный механизм кинетики массопереноса.

Сопоставление величины K_i ($t = 3$ мин/см²) с K_{ic} в системах с разными значениями K_{ic} материалов анода и катода показывает (табл. 5.1, рис. 5.2,б), что условию $K_{ic}(к) > K_{ic}(а)$ отвечает повышенный коэффициент массопереноса K_i .

Результаты триботехнических испытаний как самой керамики ЦБСАН, так и с покрытием TiCN-AlN, приведённые в табл. 5.2, указывают на конкурентоспособность керамик по сравнению с твёрдым сплавом ВК6. ЭИЛ керамики ЦБСАН материалом на основе TiCN-AlN приводит к уменьшению коэффициента трения на 13 % по сравнению с самой керамикой и на 25 % по сравнению с твёрдым сплавом ВК6 при общей тенденции уменьшения интенсивности изнашивания.

Таблица 5.2. Триботехнические параметры керамики ЦБСАН в сопоставлении с твёрдым сплавом ВК6 (сухое трение, контртело сталь 65Г, $P = 3$ МПа, схема "вал-вкладыш")

V, м/с	$f(\pm 0,01)$			$I(\pm 0,5)$, мкм/км		
	ВК6	ЦБСАН	ЦБСАН+ покрытие*	ВК6	ЦБСАН	ЦБСАН+ покрытие*
6	0,39	0,33	0,30	6,5	6,0	5,3
10	0,36	0,31	0,28	9,8	8,1	7,8
15	0,35	0,30	0,26	11,6	9,0	8,4

* ЭИЛ-покрытие системы TiCN-AlN

Перспективность ЭИЛ вольфрамовых твердых сплавов композиционной керамикой подтверждается испытаниями на стойкость режущего инструмента из твёрдого сплава ВК6 при чистой обработке точением валов из стали 45 [4]. Показано, что стойкость по износу задней грани и режущей кромки при вершине такого резца после нанесения ЭИЛ-покрытия из материала ЦЛАБ-2 с NiCr связкой повышается на 20-40 %, в том числе по параметрам размерной стойкости.

5.2. Формирование вторичной структуры на рабочей поверхности керамического электрода (обратный массоперенос)

Формирование вторичной структуры на аноде проявляется в уменьшении скорости изменения эрозии анода с ростом времени обработки t (рис. 5.2,а), в трансформации микроструктуры поверхности легирующего электрода (рис. 5.3) и спектров МРСА, свидетельствующих об обратном массопереносе материала катода на анод (рис. 5.4). В качестве примера на рис. 5.3 представлена микроструктура исходной (а) и рабочей поверхности (б, в) электрода ТАН после 8 мин ЭИЛ композита ЦБСИ.

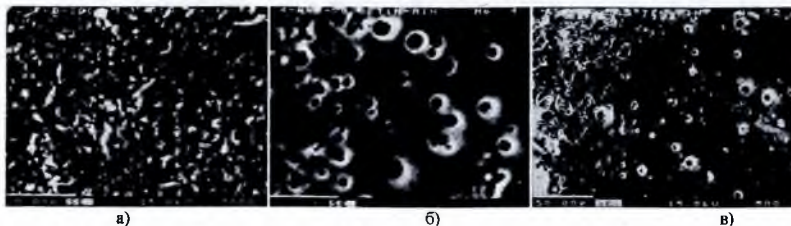
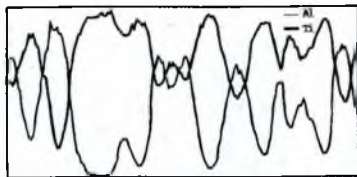


Рис. 5.3. Микроструктура исходной (а) и рабочей (б, в) поверхности анода ТАН после 8 мин/см² ЭИЛ керамики ЦБСИ (катод)

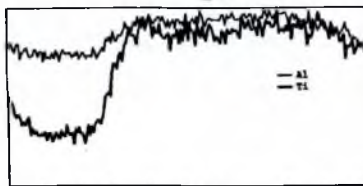
Тонкодисперсная исходная поверхность электрода (с размером зерна 1-3 мкм) преобразуется под воздействием плазменной струи искрового разряда в шероховатую сильно развитую поверхность с образованием впадин, термических трещин, сферических пор и протяжённых участков оплавления, что обусловлено наличием в продуктах электроэрозии керамического электрода как твёрдофазной, так и жидко-паровой составляющих. Элементное распределение на рабочей поверхности ТАН-анода (рис. 5.4, б) существенно отличается от такового исходной поверхности (рис. 5.4, а), характеризующегося равномерным распределением фазовых составляющих TiN и AlN. Судя по спектрам МРСА (рис. 5.4, б), рабочая поверхность ТАН-анода включает Zr-содержащие компоненты (за счёт обратного массопереноса) и, очевидно, окисляется с образованием оксидов Al₂O₃, TiO₂.

При ЭИЛ материала ЦБСИ (катод) композитом ЦБСАН нитрид алюминия в покрытии рентгенографически не обнаруживается. Однако микрорентгеноспектральный анализ указывает на наличие в этом покрытии Al-содержащих фаз (рис. 5.5). Можно предположить, что в результате частичной диссоциации нитрида алюминия и его высокотемпературного окисления в межэлектродном промежутке образуются оксид и оксинитрид алюминия, присутствующие в составе покрытия. По-видимому, количество их невелико ($\leq 5-7\%$) в связи с отсутствием взаимодействия в системах AlN-ZrB₂, Al₂O₃-ZrB₂, что препятствует закреплению продуктов электроэрозии нитрида/оксида алюминия на обрабатываемой поверхности. Поэтому увеличение привеса катода ЦБСИ происходит преимущественно за счёт боридной составляющей материала анода (ZrB₂), адгезионно прочно связанной с поверхностью катода на основе диборида циркония.

Микроструктура покрытия ЦБСАН / ЦБСИ (рис. 5.6, а) отличается от таковой для ЛС на металлических сплавах отсутствием протяжённых участков оплавления, но также содержит структурные составляющие, обусловленные термомеханическим воздействием искрового разряда (сферические частицы, термические трещины).



Beam = 102.nA, KeV = 15.
Sp=2, Element: Al, Scale = 4500
Sp=3, Element: Ti, Scale = 2000



Beam = 100.39nA, KeV = 15.
Sp=2, Element: Al, Scale = 4500
Sp=3, Element: Ti, Scale = 500

Length = 35.24 microns.
Step = 0.18 microns 200

б)

Рис. 5.4. Распределение элементов на поверхности анода ТАН: а) исходная, б) рабочая (после 8 мин/см² ЭИЛ керамики ЦБСИ)

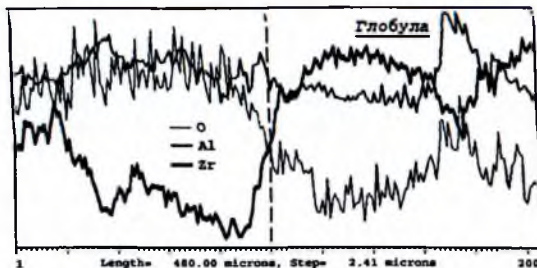


Рис. 5.5. Распределение элементов на поверхности покрытия системы ЦБСАН / ЦБСИ (катод) на границе с глобулой

Как и на металлических подложках [6], ЛС содержит глобулы (рис. 5.6, а), занимающие 30-40 % рабочей площади. Их состав отличается от состава межглобульной поверхности повышенным содержанием Zr и минимальным – O (рис. 5.5). Это может быть результатом высокой адгезии в системе “частица (ZrB₂) – подложка (на основе ZrB₂)”. Al₂O₃ находится на поверхности глобулы в виде отдельных сферических частиц, что свидетельствует об отсутствии смачивания в системе Al₂O₃-ZrB₂. Характер распределения Zr и Si указывает на образование твёрдых растворов системы ZrB₂-ZrSi₂.

В покрытии системы ТАН / ЦБСИ(катод) наряду с основными компонентами материала катода ZrB₂ и SiC (из-за несплошности ЛС) присутствуют обе нитридные составляющие материала анода (TiN, AlN) (рис. 5.7) и, возможно, муллиты, образующие ограниченные твёрдые растворы с оксидами алюминия и кремния. Кроме того, в составе этого покрытия появляется фаза TiB₂ за счёт взаимодействия в системе TiN-B₄C.

Существование ограниченных твердых растворов в системе TiN-AlN [7], а также взаимодействие компонентов материалов электродов (TiN и B₄C) способствует формированию дискретного гетерофазного покрытия с участием обоих нитридных составляющих материала анода и диборида титана.

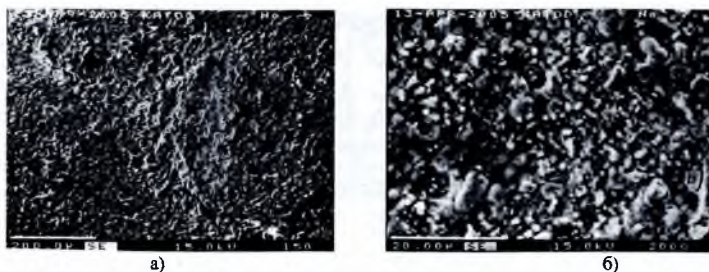


Рис. 5.6. Микроструктура поверхности покрытия системы ЦБСАН / ЦБСИ (катод): а – общий вид, б – поверхность глобулы.

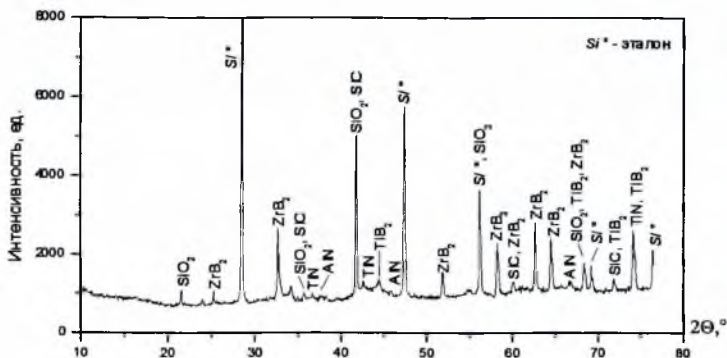


Рис. 5.7. Дифрактограмма поверхности ЭИЛ-покрытия системы ТАН / ЦБСИ (катод).

5.3. Коррозионное поведение керамики и ЭИЛ-покрытий на основе ZrB_2 в 3 % растворе NaCl

Композиционная керамика на основе AlN, TiN, ZrB_2 , а также алюминиевые сплавы относятся к конструкционным материалам различных отраслей авиационной техники и машиностроения, для которых важной проблемой является стойкость к износу и коррозии. Во многих случаях эта проблема решается путем нанесения покрытий традиционными методами газотермического напыления, газофазного осаждения, лазерной обработки либо их комбинацией [8]. Для Fe(Ni)-сплавов широко используется метод ЭИЛ. В последние годы технология ЭИЛ тугоплавкими соединениями и керамикой была реализована применительно к Al-сплавам [9]. Результаты изучения коррозионной стойкости в 3 % растворе NaCl композиционной керамики систем AlN- ZrB_2 , AlN-TiN, ZrB_2 -LaB₆ и электроискровых покрытий из них представлены на рис. 5.8. Высокой стойкостью в 3 %-ном растворе NaCl обладают композиты на основе AlN, TiN составов ЦБСАН, ТАН и на основе диборида циркония состава ЦБСИ-12 (рис. 5.8, кривые 8-10).

Для этих материалов в широком диапазоне изменения потенциала $E \leq 1,2$ В наблюдаются участки пассивации, которые практически характеризуются отсутствием растворения и при возрастании потенциала $E > 1,2$ В – очень низкой анодной плотностью тока $i_a \leq 10^{-5}$ А/см². Существенно более низкой стойкостью к электрохимической коррозии обладает боридная керамика ЦЛАБ-1 системы LaB₆- ZrB_2 , для которой на участке пассивации плотность тока $i_a \leq 10^{-1,5} \div 10^{-0,5}$ А/см² (рис. 5.8, кривые 5, 6). Почти на порядок более низкое значение i_a на участке пассивации материала ЦЛАБ-2 (рис. 5.8, кривая 5) по сравнению с ЦЛАБ-1 на основе LaB₆ (рис. 5.8, кривая 6) объясняется отрицательным влиянием

гексаборида лантана на стойкость материала к электрохимической коррозии. По-видимому, из-за больших размеров атомов La формируется рыхлая плёнка гидроксида $\text{La}(\text{OH})_3$ со слабыми защитными свойствами.

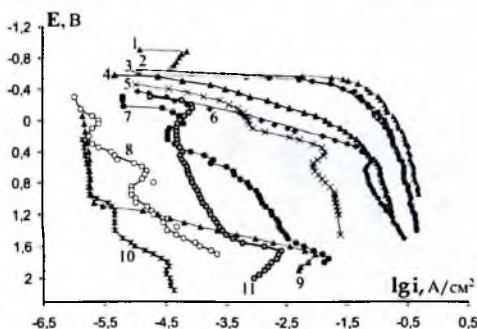


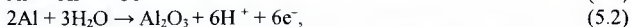
Рис. 5.8. Поляризационные кривые анодного растворения в 3 % растворе NaCl: 1) АЛ9; 2) покрытие ЦЛАБ-2/АЛ9; 3) покрытие ЦЛАБ-1/АЛ9; 4) покрытие ЦБСАН/АЛ9; 5) ЦЛАБ-2; 6) ЦЛАБ-1; 7) покрытие ТАН/ЦБСИ; 8) ЦБСАН; 9) ЦБСИ; 10) ТАН; 11) $\text{TiN}_{1,60}$

Коррозионное поведение исследованных керамик в сопоставлении с поведением компактного стехиометрического TiN в аналогичных условиях (рис. 5.8, кривая 11) позволяет сделать заключение о том, что по стойкости к электрохимической коррозии в 3 % растворе NaCl композиты систем AlN-ZrB_2 , AlN-TiN и на основе ZrB_2 (без участия LaB₆) сравнимы с нитридом титана, относящимся к наиболее коррозионностойким соединениям.

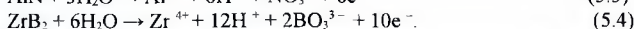
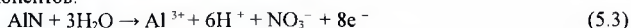
Поляризационные кривые ЭИЛ-покрытий на сплаве АЛ9 (рис. 5.8, кривые 2-4) близки по типу коррозионного поведения к сплаву АЛ9 без покрытия (рис. 5.8, кривая 1). Это может быть следствием структурной неоднородности ЭИЛ-покрытия [10], которое представляет собой модифицированную тугоплавкими соединениями матрицу на основе Al, армированную глобулами переменного состава, занимающими 40-50 % рабочей поверхности.

Наибольший эффект коррозионной защиты достигается в случае покрытия ЦБСАН / АЛ9 (рис. 5.8, кривая 4). На рис. 5.9 представлена микроструктура этого покрытия (а) и распределение элементов на поверхности глобул и межглобульного пространства (б). Глобулы обогащены боридной компонентой ZrB_2 , ответственной за повышенную коррозионную стойкость покрытия ЦБСАН/АЛ9, тогда как модифицированный поверхностный слой межглобульного пространства на основе сплава АЛ9 является более слабым звеном коррозионной защиты, ответственным за близкий характер поляризационных кривых покрытия (рис. 5.8, кривая 4) и сплава АЛ9 (рис. 5.8, кривая 1).

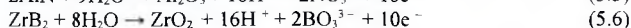
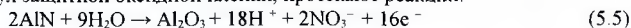
Процесс электрохимического растворения такого ЭИЛ-покрытия складывается из суперпозиции процессов, протекающих на поверхности глобул и межглобульного пространства. Можно предположить, что на участках межглобульного пространства, также как и на сплаве АЛ9, преимущественно протекают реакции окисления алюминия:



а на поверхности глобул-промежуточные реакции гидратации тугоплавких компонентов:



На конечной стадии окисления покрытия, связанной с формированием на поверхности глобул защитной оксидной пленки, протекают реакции:



Дополнительное растворение покрытия ЦБСАН / АЛ9 на стадии пассивации за счёт образования анионов NO_3^- и VO_3^{3-} приводит к тому, что конечный участок поляризационной кривой 4 (рис. 5.8) имеет определённый наклон к оси ординат. В целом при потенциале $E = -0,2$ В скорость растворения покрытия соответствует анодной плотности тока $i_{a \text{ покр}} \sim 10^{-3}$ А/см², тогда как скорость растворения сплава АЛ9 без покрытия – $i_{a \text{ спл}} \sim 10^{-0,7}$ А/см², т.е. более чем на два порядка выше.

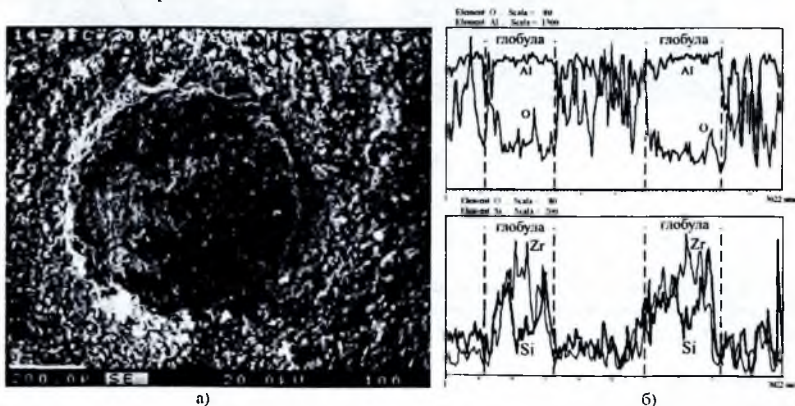


Рис. 5.9. Микроструктура (а) и распределение элементов (б) на поверхности глобул и межглобульного пространства покрытия ЦБСАН/АЛ9

Обращает внимание незначительная коррозионная стойкость, по сравнению с аналогичной характеристикой монолитного электрода, ЭИЛ-покрытия на Al-сплаве даже при использовании электродного материала ЦБСАН с высокой стойкостью к электрохимической коррозии (рис. 5.8, кривые 4 и 8). Причиной этого является повышенная химическая активность ЭИЛ-покрытий, обусловленная их структурной неоднородностью, наличием термических трещин, высокой шероховатостью ($R_a < 1$ мкм) и повышенной плотностью дислокаций на поверхности. По этой же причине не удастся повысить электрохимическую стойкость керамик путём электроискрового модифицирования: ЭИЛ в системе “керамика-керамика” (рис. 5.8, кривая 7) снижает электрохимическую стойкость поверхности по сравнению с исходной керамикой.

Таким образом, показана принципиальная возможность электроискрового модифицирования поверхности в системах “керамика-керамика”. Наибольший коэффициент массопереноса (66 %) достигается, когда трещиностойкость материала керамического катода выше, чем легирующего электрода.

Корреляция эрозии керамических электродов (анодов) с вязкостью разрушения и морфология вторичной структуры указывают на преимущественно ударно-механическое воздействие факела на рабочую поверхность анода, наряду с которым имеет место и его тепловое влияние.

При ЭИЛ в системах “керамика-керамика” основные закономерности массопереноса схожи с таковыми для систем “керамика-металлический сплав (катод)”. В обоих случаях кинетика массопереноса имеет трёхстадийный характер, отражающий изменение физико-химических процессов на исполнительных поверхностях электродов.

Композиционная керамика системы $\text{AlN-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$ с ЭИЛ-покрытием по износостойкости является конкурентоспособной по сравнению с твёрдым сплавом ВК6, что позволяет рассматривать электроискровое упрочнение композиционных керамических материалов как перспективное направление материаловедения ЭИЛ.

Установлена высокая стойкость к коррозии в 3 %-ном растворе NaCl композиционных керамик систем AlN-ZrB₂, AlN-TiN и на основе ZrB₂, которые являются конкурентоспособными с нитридом титана; гексаборид лантана снижает коррозионную стойкость керамических материалов.

5.4. Кинетика электропереноса и структурно-фазовые превращения при ЭИЛ и лазерно-электроискровом легировании Ti-сплава керамикой на основе ZrB₂

Во всех методах получения покрытий в качестве материала покрытия на Ti-сплавах традиционно используют тугоплавкие соединения титана [10, 38]. Вместе с тем, склонность титана к образованию рыхлых оксидных плёнок TiO_x (x ≤ 2) может оказывать отрицательное влияние на сплбшность и прочность вторичных структур, образующихся в процессе трибоокисления Ti-содержащих материалов. В этой связи представляет интерес сравнительное исследование структурных и фазовых превращений в процессах лазерного и электроискрового легирования титановых сплавов материалами из тугоплавких соединений титана и циркония, который, в отличие от титана, при окислении образует плотный оксидный слой ZrO₂.

Цель данного раздела – изучить кинетику массопереноса, структурно-фазовые превращения и микромеханические свойства композиционных покрытий на основе системы ZrB₂-ZrSi₂-LaB₆ (ЦЛАБ-2), формирующихся на сплавах титана в условиях электроискрового и лазерного легирования, а также их комбинации.

Результаты исследований, представленные в данном разделе, опубликованы в работах [1, 2, 5, 7, 11, 14, 15].

5.4.1. Кинетика электропереноса

Кинетика массопереноса при ЭИЛ сплавов BT1-0 и BT3-1 материалом ЦЛАБ-2 свидетельствует о влиянии материала подложки и состава электрода на его электроэрозионную стойкость (рис. 5.10,а).

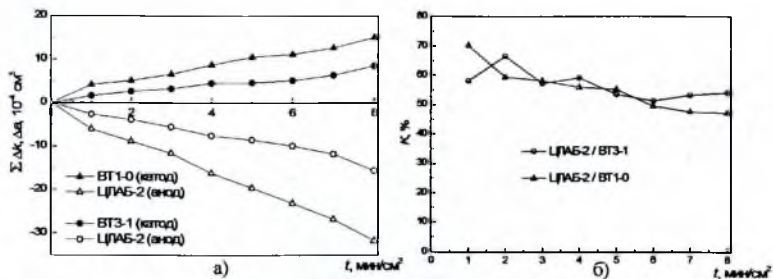


Рис. 5.10. Кинетика массопереноса при ЭИЛ сплавов титана: а) привес катода Δk и эрозия анода Δa ; б) коэффициент массопереноса

В отличие от сплава BT1-0 с небольшим количеством добавок (Fe 0,18 мас. %; Si 0,10 мас. %), сплав BT3-1 содержит до 6 мас. % алюминия и до 4 мас. % хрома. Обратный массоперенос титана, алюминия и хрома в условиях высокотемпературного окисления может приводить к появлению на рабочей поверхности электрода плёнки высокотемпературных коррозионностойких соединений титаната алюминия и хромита титана, защищающей электрод от разрушающего термомеханического воздействия искрового разряда. Этим можно объяснить уменьшение эрозии электрода ЦЛАБ-2 в 2-2,5 раза при ЭИЛ сплава BT3-1 по сравнению с ЭИЛ сплава BT1-0.

Наличие оксидов бора и кремния в продуктах окисления легирующих компонентов позволяет предположить образование на рабочей поверхности электрода ЦЛАБ-2 вязкого боросиликатного стекла (за счёт растворения SiO_2 в расплаве оксида бора), также способствующего повышению электроэрозионной стойкости электрода. Наряду с повышенным привесом катода вследствие прочного адгезионного взаимодействия ZrB_2 с титаном это, по-видимому, обеспечивает сравнительно высокий коэффициент массопереноса ~60 % (рис. 5.10,б).

5.4.2. Особенности макро-, микроструктуры и фазовый состав ЭИЛ-покрытий

В процессе ЭИЛ тонкие поверхностные слои упрочняемого металла локально оплавляются под действием искровых импульсов плазмы тлеющего разряда, формирующейся на воздухе в межэлектродном промежутке с участием продуктов электроэрозии легирующего электрода (в жидкопаровой и твёрдой фазах), насыщение расплава легирующими компонентами и их компактирование на поверхности с последующим быстрым охлаждением. Из-за физико-химических процессов взаимодействия легирующих компонентов друг с другом и материалом подложки в условиях высокотемпературного окисления на воздухе состав ЛС и исполнительной поверхности электрода отличается от состава материала электрода [31].

Согласно РФА, в ЭИЛ-покрытии ЦЛАБ-2/ВТ1-0 в значительном количестве присутствует оксидные фазы: оксиды Ti-Zr , $c\text{-ZrO}_2$, $\alpha\text{-SiO}_2$. Таким образом, процесс ЭИЛ сопровождается частичным окислением структурных составляющих материала электрода и образованием новых фаз в составе покрытия. Кроме того, из-за массопереноса материала подложки в покрытие и его несплошности методом РФА выявляется Ti .

ЭИЛ-покрытие из материала ЦЛАБ-2 на титановом сплаве является структурно-неоднородным и на начальном этапе ЭИЛ ($t = 2 \text{ мин/см}^2$) содержит достаточно равномерно распределённые по поверхности глобулы (бугры) со средней высотой до 200-250 мкм и диаметром до 700 мкм (рис. 5.11). Общая площадь рабочей поверхности, занимаемая глобулами, составляет 10-12 %. ЛС в межглобульном пространстве имеет толщину 10-15 мкм и сплошность 60-70 %. Механизм образования глобул до сих пор не выяснен. Предполагается [31], что их возникновение является следствием формирования контактных мостиков связи в процессе схватывания электродов и селективности смачивания легирующих компонентов материалом подложки [11]. Кроме того, чем меньше контактный угол смачивания (Θ) легирующих компонентов материалом подложки, тем меньше высота глобул и занимаемая ими площадь рабочей поверхности. С ростом $t > 4 \text{ мин/см}^2$ глобулы исчезают вследствие электромеханического сглаживания поверхности.

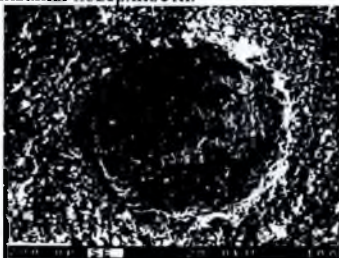


Рис. 5.11. Глобула на поверхности монослойного ЭИЛ-покрытия из материала ЦЛАБ-2

Распределение элементов на поверхности глобулы ЭИЛ-покрытия из материала ЦЛАБ-2 представлено на рис. 5.12. Концентрационный максимум циркония в области глобулы свидетельствует, что основной фазой глобулы является диборид циркония. Это определяет втрое большую микротвёрдость глобулы (~9 ГПа) по сравнению с основой. Область межглобульного пространства, граничащая с глобулой, представляет титановый сплав,

модифицированный Zr-, La- и Si-содержащими фазами. Концентрационные минимумы кремния, кислорода и титана в области глобулы указывают на то, что Si-содержащие, оксидные фазы и титан существуют преимущественно в межглобульном пространстве. Таким образом, на начальном этапе ЭИЛ покрытие армировано поверхностными глобулами на основе диборида циркония повышенной твёрдости. На рис. 5.12 показана микроструктура поверхности ЭИЛ-покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТ1-0, полученного при длительном нанесении $t = 7$ мин/см². Исходное покрытие представляет типичную для ЭИЛ гетерофазную, структурно неоднородную поверхность, сформированную с участием жидкой фазы. Жидкая фаза присутствует в виде брызг и сложенных участков поверхности (I), образовавшихся в результате слияния отдельных капель.

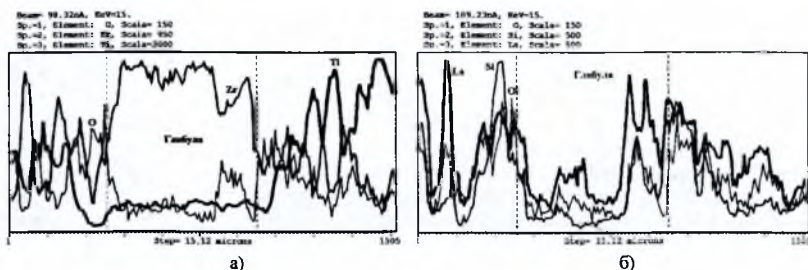


Рис. 5.12. Распределение элементов на поверхности ЭИЛ-покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТ3-1: а) O, Zr, Ti; б) O, Si, La

Спектры МРСА показывают (рис. 5.13,а,б), что сложенные участки поверхности (I) представляют титановый сплав подложки, модифицированный легирующими компонентами. Это указывает на то, что жидкая фаза появляется в результате разбрызгивания ванны расплава, образующейся на поверхности подложки под действием искровых импульсов.

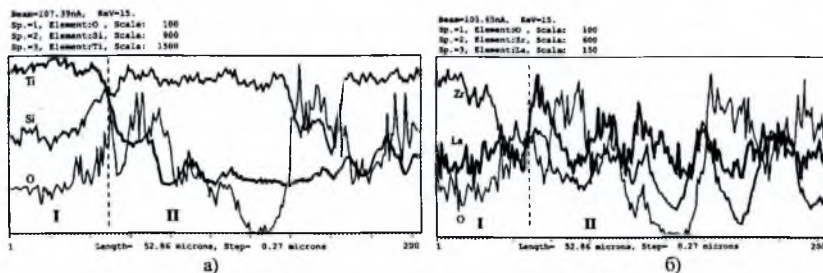


Рис. 5.13. Распределение элементов на поверхности ЭИЛ-покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТ1-0: а) Ti, Si, O; б) Zr, La, O; I – участок модифицированного Ti-сплава; II участок на основе тугоплавких соединений

Сглаженные участки (I) хаотично распределены в основном поле шероховатой поверхности (II) (рис. 5.14,а), обогащённой легирующими компонентами с примесью титана (рис. 5.14,б). Такая фазовая и структурная неоднородность ЭИЛ-покрытия может быть обусловлена мгновенным неоднородным распределением температурных полей на рабочей поверхности, в результате чего физико-химические процессы на локальных участках протекают при разных температурах. Сглаженные участки поверхности на основе Ti (I) возникают в результате кристаллизации расплава, в который путём конвекции вовлекаются продукты электроэрозии легирующего материала. Шероховатая часть поверхности (II) на основе легирующих компонентов (с примесью Ti за счёт его массопереноса из подложки)

сформирована при температурах меньше температуры плавления $T_{пл}$ титана в результате адгезионного взаимодействия продуктов электроэрозии электрода с “холодными” участками поверхности ($T < T_{пл}$).

Концентрационные минимумы кремния и кислорода в области I, соответствующей модифицированному Ti-сплаву (рис. 5.13), свидетельствуют о том, что оксиды и кремнийсодержащие фазы, присутствующие в составе продуктов электроэрозии электрода, слабо вовлекаются в конвективные потоки ванны расплава, формируя вокруг области I светлую (толщиной порядка нескольких микрометров) пограничную зону (рис. 5.14, б). Наличие La и Zr в областях, соответствующих Ti-сплаву (рис. 5.13), свидетельствует (с учётом минимального содержания кислорода) о его насыщении боридными компонентами.

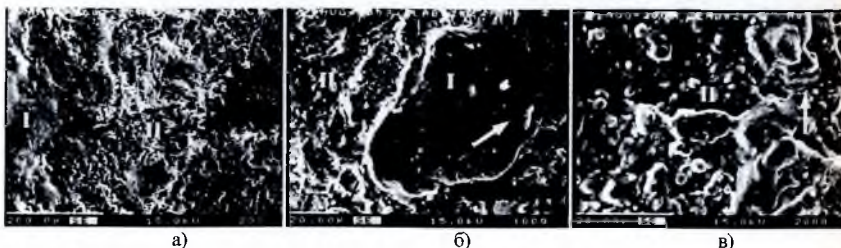


Рис. 5.14. Микроструктура поверхности ЭИЛ-покрытия системы ЦИАБ-2/ВТ1-0: I участок модифицированного Ti-сплава (а, б); II участок с тугоплавкими компонентами (в); стрелками показаны трещины

Исходное ЭИЛ-покрытие даже при длительном нанесении ($t = 7$ мин/см²) характеризуется отсутствием регулярной сетки трещин (рис. 5.14, а, в), типичной, например, для композиционных TiC/Ni электроискровых покрытий на медном сплаве. Имеющиеся в небольшом количестве трещины располагаются преимущественно на участках кристаллизации расплава (I) и на его границе (рис. 5.14, б, трещины указаны стрелками). Известно [12, 13], что трещины в ЭИЛ-покрытиях являются результатом возникновения остаточных термических напряжений растяжения, величина которых возрастает с увеличением времени нанесения. Повышенная трещиностойкость ЭИЛ-покрытия из материала ЦИАБ-2 может быть обусловлена несколькими причинами, главная из которых – близость коэффициентов термического расширения титана ($9,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и диборида циркония ($6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Кроме того, сравнительно небольшая теплопроводность (λ) титанового сплава ($\lambda_{Ti} = 21,9 \text{ Вт/(м·К)}$) по сравнению со сталями ($\lambda_{Fe} = 74,0 \text{ Вт/(м·К)}$), алюминиевыми ($\lambda_{Al} = 221,5 \text{ Вт/(м·К)}$) и медными ($\lambda_{Cu} = 401,2 \text{ Вт/(м·К)}$) сплавами снижает скорость кристаллизации жидкой фазы в процессе формирования покрытия.

5.4.3. Микроструктура и фазовый состав лазерно-электроискровых покрытий

Лазерное оплавление (ЛО) ЭИЛ-покрытия осуществляли по схеме рис. 5.15.

Нулевой коэффициент перекрытия дорожек и гауссовское распределение плотности мощности в пятне нагрева приводит к формированию структурированной поверхности в виде чередования лазерных дорожек оплавления (рис. 5.16).

Между сглаженными оплавленными дорожками I находятся дорожки неоплавленного ЭИЛ-покрытия II, подвергнутого нагреву в процессе поверхностной лазерной обработки. Согласно МРСА, дорожки лазерного оплавления I представляют собой Ti-сплав, модифицированный La- и Zr-содержащими компонентами. Концентрационные минимумы Si и O обнаружены на участках I, сформированных в процессе кристаллизации Ti-сплава на поверхности как электроискрового, так и комбинированного покрытий (рис. 5.17).

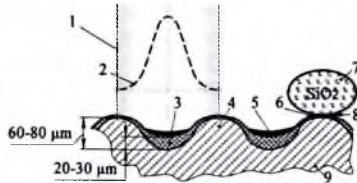
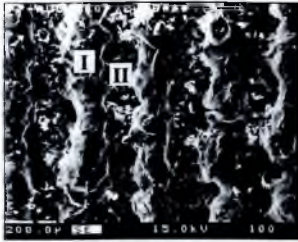
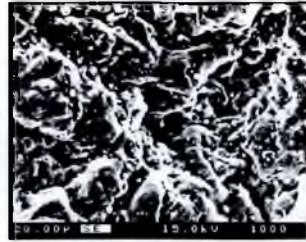


Рис. 5.15. Схема получения поверхности комбинированного покрытия ЦЛАБ2 / ВТ1-0: 1 – луч лазера; 2 – распределение плотности мощности; 3 – оплавленное ЭИЛ-покрытие; 4 – межлазерная дорожка; 5 – измельченные частицы SiO_2 после испытаний на износ; 6 – поверхность износа; 7 – абразивная частица; 8 – зона контакта; 9 – подложка (Ti сплав)

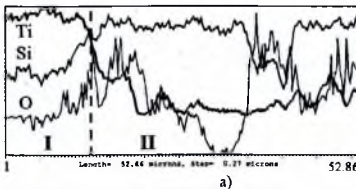


(а)

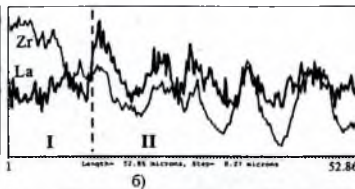


(б)

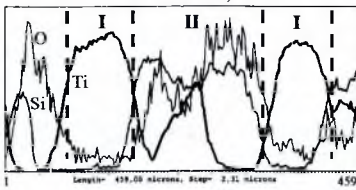
Рис. 5.16. Структурированная поверхность комбинированного покрытия ЦЛАБ2-2/ВТ1-0 (а) и микроструктура участка ЭИЛ между лазерными дорожками (б); I – лазерная дорожка оплавления; II – участок ЭИЛ-покрытия



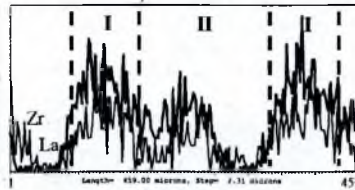
а)



б)



в)



г)

Рис. 5.17. Распределение элементов на исходной поверхности ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ2/ВТ-20: а) Ti, Si, O; б) Zr, La. I – участок модифицированного Ti-сплава; II – поверхность ЭИЛ и на исходной поверхности (ЭИЛ+ЛЮ_{исп})-покрытия ЦЛАБ2/ВТ1-0: в) Ti, Si, O; г) Zr, La; I – лазерная дорожка; II – участок между лазерными дорожками

Это указывает на общий характер формирования состава зоны кристаллизации в обоих случаях, возможно, связанный с селективностью смачивания материалом подложки легирующих компонентов. Как правило, смачиваемость металлами оксидов ниже, чем металлоподобных соединений, что может объяснить полученную закономерность.

Количество трещин на поверхности промежуточных участков II не оплавленного ЭИЛ-покрытия мало (рис. 5.16,б). Лазерный нагрев ЭИЛ-покрытия позволяет улучшить его качество за счёт интенсификации диффузионного массопереноса металла подложки. Уровень остаточных напряжений, развиваемых в покрытии, снижается в результате лазерной обработки, так как длительность охлаждения подложки и покрытия после лазерного нагрева значительно выше, чем в случае ЭИЛ, из-за большей плотности энергии.

5.4.4. Микротвёрдость электроискровых и лазерно-электроискровых покрытий

Распределение микротвёрдости (H_v) по толщине глобулы (h) ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ2/ВТ1-0 (рис. 5.18) указывает на наличие зоны термического влияния (ЗТВ) на глубине 250–400 мкм и на большую величину H_v самой глобулы (20–23 ГПа). Однако материал глобулы характеризуется низкой трещиностойкостью: микроиндентирование приводит к образованию трещин. Причиной хрупкости материала глобулы может быть недостаточная температура компактирования (спекания) продуктов электроэрозии электрода на обрабатываемой поверхности. Высокая температура плавления титана (1660 °С) снижает объём ванны расплава на поверхности Тi-сплава (по сравнению, например, со сталями), что в целом уменьшает температуру поверхности и, соответственно – температуру формирования глобулы. Избежать этого можно при помощи последующей лазерной обработки ЭИЛ-покрытия в режиме оплавления, которая интенсифицирует спекание легирующих компонентов и их перемешивание с Тi сплавом.

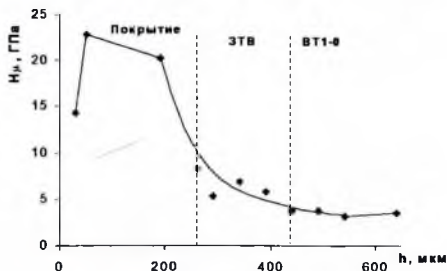


Рис. 5.18. Распределение микротвёрдости по толщине глобулы ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ2/ВТ1-0

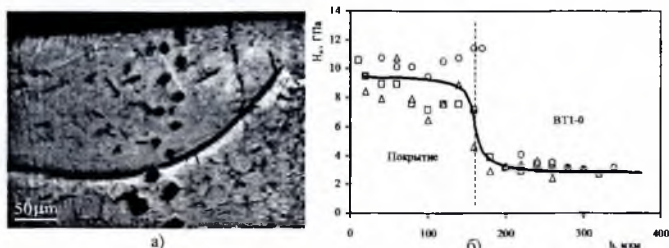


Рис. 5.19. Микроструктура поперечного сечения (а) и распределение микротвёрдости по толщине (б) ЭИЛ-покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТ1-0 после ЛО в импульсном режиме

Лазерное оплавление ЭИЛ-покрытия, полученного при $t = 2$ мин/см², приводит к формированию структурно-однородного упрочнённого слоя на основе Тi-сплава,

легированного тугоплавкими компонентами, с повышенной трещиностойкостью (трещины при микроиндентировании отсутствуют, рис. 5.19,а). Средняя величина микротвёрдости H_t поверхностного слоя толщиной ~ 160 мкм в 3 раза выше по сравнению с основой и составляет $9,5 \pm 1,5$ ГПа (рис. 5.19,б). Уменьшение микротвёрдости ЭИЛ-покрытия после лазерного оплавления по сравнению с H_t исходной глобулы (рис. 5.18) является результатом образования в поверхностном слое композита на основе матрицы из Ti-сплава.

Для сравнения на рис. 5.20 представлена зависимость $H_t(h)$ для ЛП ЦЛАБ-3/ВТ1-0, полученного лазерным облучением в среде аргона в непрерывном режиме порошкового слоя, нанесённого на поверхность титанового образца.

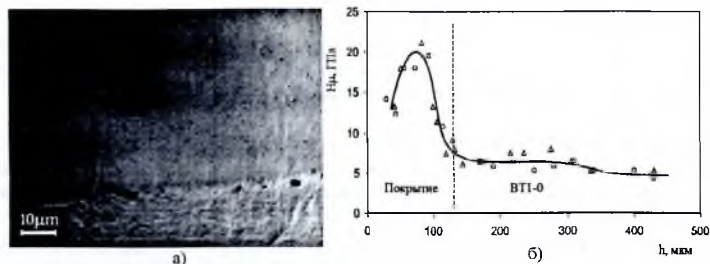


Рис. 5.20. Микроструктура (а) лазерного покрытия ЦЛАБ-3/ВТ1-0 (оплавление в непрерывном режиме) и распределение микротвёрдости вдоль оси ввода энергии по толщине (б)

По результатам РФА, полученная поверхность содержит следующие фазы (в порядке убыви интенсиности линий): ZrB_2 , $ZrSi_2$, LaB_6 , SiC , Ti . Таким образом, поверхностный слой представляет собой композит на основе диборида циркония, в котором наряду с основными легирующими компонентами в небольшом количестве также присутствует титан за счёт его массопереноса из подложки. Толщина слоя повышенной твёрдости составляет 110-120 мкм. Высокая его микротвёрдость ($\sim 20 \pm 1,5$ ГПа) – результат того, что при лазерном оплавлении порошковой смеси в непрерывном режиме формируется поверхностный слой на основе тугоплавких компонентов с хорошим прилеганием к основе (рис. 5.20,а).

Экстремальное изменение H_t может свидетельствовать о градиентном распределении фазовых составляющих по глубине. Оно является следствием, с одной стороны, расслоения фазовых составляющих с разной смачиваемостью титановым сплавом в процессе конвективного перемешивания, с другой – обогащения внутреннего слоя покрытия титаном за счёт его массопереноса из подложки.

Максимальная микротвёрдость лазерного покрытия на уровне $20 \pm 1,5$ ГПа свидетельствует об обогащении его средней области диборидом циркония, H_t которого составляет $\sim 28-30$ ГПа. Увеличение микротвёрдости электроискровых и лазерных покрытий по сравнению с основой может оказывать положительное влияние на повышение сопротивления абразивному изнашиванию.

Таким образом, ЭИЛ сплавов титана материалами на основе систем $Zr\beta_2-ZrSi_2-LaB_6$ (ЦЛАБ-2) характеризуется сравнительно высоким коэффициентом массопереноса (40–60 %) в широком диапазоне времени обработки $t \geq 1$ мин/см². Параметры электромассопереноса зависят от состава как подложки (за счёт обратного массопереноса), так и электрода.

В начальный период ЭИЛ на рабочей поверхности в результате селективности смачивания материалом подложки легирующих компонентов формируются глобулы на основе ZrB_2 повышенной твёрдости (~ 20 ГПа) и хрупкости. Структурная однородность такого покрытия достигается с увеличением длительности ЭИЛ за счёт электромеханического выплаживания, а также при лазерном оплавлении, приводящем к увеличению трещиностойкости поверхностного слоя и снижению твёрдости до ~ 9 ГПа.

ЭИЛ-покрытие состава ЦЛАБ-2 при длительном нанесении ($t = 7$ мин/см²) представляет собой структурно-неоднородную гетерофазную поверхность, содержащую сглаженные участки модифицированного Ti-сплава, которые образованы в результате кристаллизации расплава. Такие участки на поверхности ЭИЛ-покрытия и лазерные дорожки оплавления на поверхности (ЭИЛ+ЛО)-покрытия обеднены по кислороду и кремнию, что объясняется селективностью смачивания титаном продуктов электроэрозии электрода. Лазерное покрытие из порошкового композита на основе ZrB₂ имеет высокую твердость (20±1,5 ГПа) с экстремальным распределением по толщине слоя.

Полученные результаты указывают на перспективность использования разработанных материалов для повышения износостойкости сплавов титана при электроискровом и лазерном нанесении покрытий, а также их комбинации.

5.5. Структурно-фазовые превращения на поверхности титановых сплавов после ЭИЛ и лазерно-искровой обработки ZrB₂-керамикой

Создание покрытий, поверхность которых улучшает свои трибологические свойства в процессе эксплуатации под нагрузкой на воздухе, является приоритетным направлением трибологического материаловедения. К такого рода покрытиям/материалам могут быть отнесены композиты на основе диборидов переходных металлов IV группы (TiB₂, ZrB₂, HfB₂), образующих в процессе окисления/трибоокисления окалину на основе оксида бора, дисперсно-упрочнённого диоксидом соответствующего металла. При трении без смазки в зоне контакта в процессе трибослепания в результате структурно-фазовых превращений образуется полиоксидный слой, который выступает в роли твёрдой смазки, находясь в квазижидком состоянии за счёт низкой сдвиговой устойчивости при повышенных контактных температурах, создаваемых нагрузочно-скоростными параметрами [14, 15].

При прочих равных условиях срок службы/износостойкость покрытия определяется конкуренцией процессов образования полиоксидного слоя и его удаления (разрушения) из зоны контакта под воздействием трибоагружения. В рамках этой концепции, износостойкость покрытия зависит от стабильности полиоксидного слоя и, соответственно, от тех его свойств, которые препятствуют его удалению с поверхности. Поэтому величина износа ΔV должна быть тем меньше, чем больше адгезионная прочность связи полиоксидного слоя с покрытием ($F_{ад}$) и скорость его спекания ($S_{сп}$) в процессе трибосинтеза, при этом адгезионное взаимодействие с контртелом ($F_{кр}$) должно быть минимальным:

$$\Delta V \sim F_{кр} \cdot (F_{ад} S_{сп})^{-1},$$

где $S_{сп} = \alpha \cdot (D^m / d^n)$, α , m , n – коэффициенты, D – коэффициент диффузии кислорода в оксиде, d – диаметр частиц.

Кроме того, для экстремальных условий эксплуатации (при повышенных температуре и/или нагрузочно-скоростных параметрах) необходимо учитывать температуры плавления/испарения ($T_{пл/исп}$) и физико-механические свойства образующихся в процессе трения оксидных фаз.

Сведения о структурно-фазовых превращениях и формировании полиоксидного слоя на поверхности ЭИЛ- и (ЭИЛ+ЛО)-покрытий отсутствуют.

Цель настоящего раздела – исследовать структурно-фазовые превращения на рабочей поверхности ZrB₂-содержащих электроискровых, лазерно-электроискровых и многослойных покрытий на титановых сплавах во взаимосвязи с их триботехническими характеристиками в процессе абразивного и фреттинг-изнашивания на воздухе.

Полученные результаты опубликованы в работах [2, 3, 6-12, 14-16].

5.5.1. Формирование полиоксидного слоя на изношенных поверхностях, кинетика и механизм абразивного изнашивания (АИ) покрытий на сплаве ВТ20

В условиях изнашивания нежёстко закреплённым абразивом в трибоконтакте “абразивная частица-поверхность износа” на поверхности возможно формирование полиоксидного слоя за

счёт механо-активирующего воздействия многократных циклов скольжения и прокатывания под нагрузкой абразивных частиц, измельчаемых и овализируемых в процессе трения на воздухе. Пластическое деформирование приповерхностного слоя инициирует как измельчение его зёрненной структуры, так и формирование полиоксидного слоя за счёт механоактивированных процессов фазообразования и трибоокисления [16].

Свойства поверхности покрытий после абразивного изнашивания (АИ). Абразивную обработку образцов покрытий ЦЛАБ-2/ВТ1-0 осуществляли нежёстко закреплённым кварцевым абразивом на воздухе на машине трения НАУУ по схеме, использующей резиновый ролик для передачи нагрузки на абразивные частицы. Нагрузка 44,1 Н; путь трения 200 м.

Из дифрактограмм поверхностей ЭИЛ-покрытия до и после АИ (рис. 5.21) следует, что в результате трибоокисления увеличивается содержание сложного оксида $(Ti,Zr)O_2$, SiO_2 и, видимо, V_2O_5 , который не выявляется из-за его аморфизации.

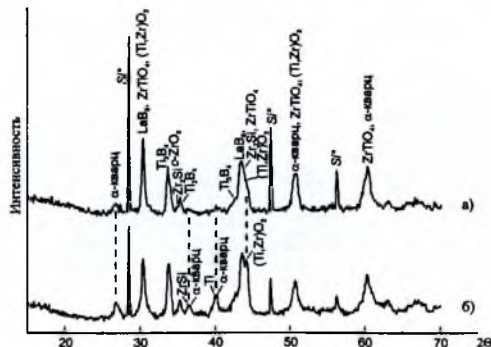


Рис. 5.21. Дифрактограммы поверхности ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ-2/ВТ1-0 до (а) и после (б) абразивного изнашивания.

В равновесных условиях окисление боридов и силицидов циркония протекает при $T \leq 750$ °С и $T \geq 750$ °С, соответственно. Образование сложных оксидов титана-циркония свидетельствует о том, что в крайне неравновесных условиях процессов изнашивания нежёстко закреплённым абразивом и электроискрового легирования окисление происходит при значительно меньших температурах.

После АИ сохраняется структурированная поверхность комбинированного (ЭИЛ+ЛО_{непр})-покрытия (рис. 5.22) в виде чередующихся дорожек модифицированной титановой матрицы и промежуточных участков ЭИЛ-покрытия, обогащённых кислородом. Отдельные поперечные трещины наблюдаются преимущественно на лазерных дорожках (рис. 5.23,а). Зоны ЛО слабо травятся в водном растворе HF, что может свидетельствовать об измельчении зёрненной структуры (рис. 5.23,б,в). Поверхность дорожек ЛО, выступающих над ЭИЛ-покрытием на ~ 60-80 мкм, является рабочей поверхностью износа комбинированного покрытия.

Характер микроструктуры изношенной поверхности ЭИЛ-покрытия (рис. 5.24,а,б) и комбинированного (ЭИЛ+ЛО_{непр})-покрытия (рис. 5.25,а,б) существенно различается и это различие указывает на смену ведущего механизма изнашивания с хрупкого разрушения материала для ЭИЛ-покрытия на локальный съём – для комбинированного. Глубокие трещины на изношенной поверхности ЭИЛ-покрытия – результат его хрупкого разрушения абразивными частицами.

Изношенная поверхность комбинированного покрытия (рис. 5.25,а,б) сформирована в результате локализации съёма материала с образованием следов износа в виде вырывов и канавок, свидетельствующих о пластической деформации как ведущем механизме изнашивания. В этом случае, более равномерное и слабее выраженное распределение Si и, соответственно,

более равномерное распределение титана (рис. 5.25,в,г) указывают на меньшую глубину дефектов износа по сравнению с ЭИЛ-покрытием (рис. 5.24,в,г).

Неоднородное распределение Si (рис. 5.24,в) свидетельствует о том, что он заполняет в основном структурные дефекты износа.



Рис. 5.22. Распределение элементов на изношенной поверхности комбинированного покрытия ЦЛАБ-2/ВТ1-0 во вторичных электронах (а) и в характеристическом излучении: б) $Ti K_{\alpha}$; в) $O K_{\alpha}$ (стрелки указывают на дефекты износа)

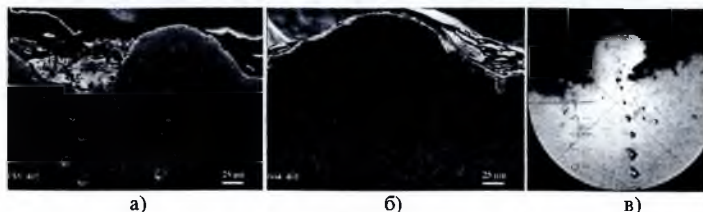


Рис. 5.23. Микроструктура травленной поверхности поперечного сечения комбинированного (ЭИЛ+ЛО_{щпр.})-покрытия ЦЛАБ-2/ВТ1-0 после абразивного воздействия: а), б), в) – разные лазерные дорожки

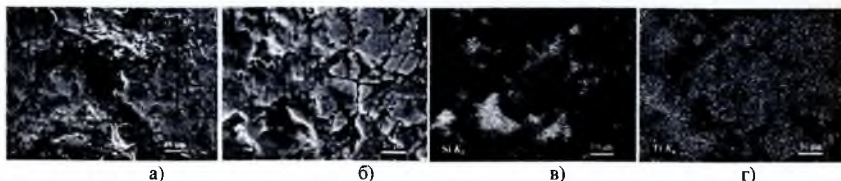


Рис. 5.24. Микроструктура изношенной поверхности ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ-2/ВТ-20 во вторичных электронах (а,б) и в характеристическом излучении $Si K_{\alpha}$ (в) и $Ti K_{\alpha}$ (г).

Главная причина смены механизма износа с хрупкого разрушения ЭИЛ-покрытия на преимущественно пластическое деформирование (ЭИЛ+ЛО)-покрытия (рис. 5.24, 5.25) состоит в фазовой трансформации поверхности из хрупкой керамической в металлическую.

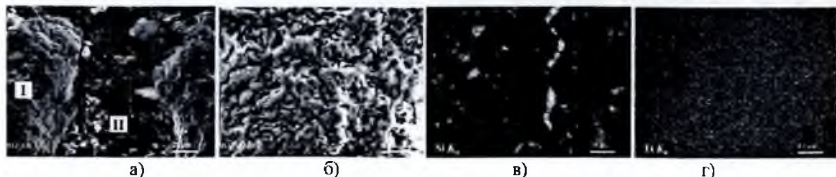


Рис. 5.25. Микроструктура изношенной поверхности комбинированного (ЭИЛ+ЛО_{щпр.})-покрытия ЦЛАБ-2/ВТ1-0 во вторичных электронах (а,б) и в характеристическом излучении $Si K_{\alpha}$ (в) и $Ti K_{\alpha}$ (г) (I изношенная поверхность лазерной дорожки; II ЭИЛ-покрытие)

пластическое деформирование в сочетании с фрагментацией элементов структуры в приповерхностном металлическом слое.

Объектом исследования служил образец сплава ВТ1-0 с комбинированным покрытием системы $ZrB_2-ZrSi_2-LaB_6$ (ЦЛАБ-2) после АИ: а) поверхность образца после обработки; б) естественный излом, образованный при разрушении образца от ударного воздействия при комнатной температуре; в) шлифы поперечного сечения образца. В изломе образца исследовали изменение микрорельефа изношенной поверхности разрушения в поперечном сечении. Анализ элементов микрорельефа разрушения позволил определить особенности микроструктуры покрытия по толщине и идентифицировать механизм его разрушения, объясняющий природу структурных превращений в покрытии в процессе АИ и повышение твёрдости покрытия (рис. 5.28).

Дорожки ЛО, имеющиеся на поверхности покрытия в исходном состоянии, в процессе АИ преобразуются – на их боковых поверхностях появляются хорошо выраженные ступеньки (рис. 5.28). Элементный состав дорожек оплавления следующий – Ti, O, Zr (~1,0 мас. %).

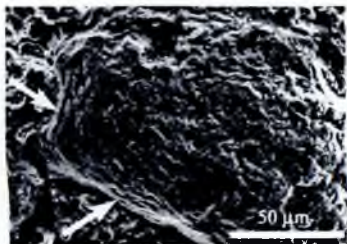


Рис. 5.28. Типичный участок микроструктуры поверхности лазерной дорожки ЛО комбинированного покрытия после АИ. Система ступенек на боковой поверхности выступа указана стрелками.

В изломе образца в приповерхностной области выделяются две зоны, резко отличающиеся от объёмной части морфологией микрорельефа разрушения (рис. 5.29). Первая зона – это самый близкий к поверхности слой образца (толщина ~170 мкм) в сочетании с выступами на поверхности лазерных дорожек оплавления. Для 1 зоны характерными являются два типа микроструктур разрушения:

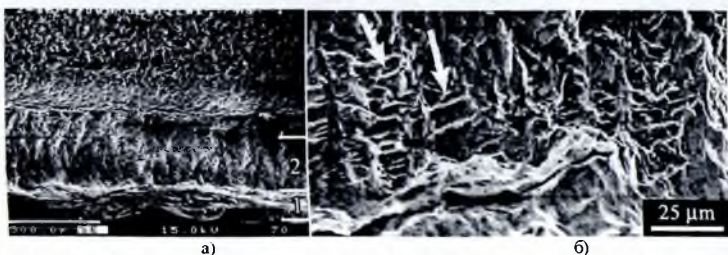


Рис. 5.29. Типичная микроструктура излома образца с комбинированным покрытием после АИ: а – общий вид (1 – приповерхностная зона слоистого строения; 2 – зона столбчатого строения); б – увеличенный фрагмент области зоны 2 (стрелками указаны элементы расслоения)

1. Разрушение путём последовательного отслоения микрообъёмов образца в зоне (рис. 5.30,а). В поперечных сечениях слоёв видны ступени скола (рис. 5.30,б). В развитой поверхности слоёв иногда встречаются системы ступенек с морфологически плоскими поверхностями оторванки (рис. 5.30,б), что характерно для микроструктур скола сдвойникованных кристаллов. Между слоями часто выявляются включения округлой формы размерами ≤ 1 мкм (рис. 5.30,в). Базовый элементный состав слоёв (по данным рентгеноспектрального микроанализа) – титан,

кислород, а указанных включений – титан, кислород, цирконий, кремний, железо. Содержание циркония во включениях, расположенных в различных участках зоны, может сильно отличаться (от десятых долей мас. % до единиц и более).

2. Разрушение путём отслоения с сильным диспергированием слоев – до элементов размерами 1–3 мкм (рис. 5.30,г).

Для второй зоны образца характерным является микрорельеф разрушения в виде элементов столбчатого строения, представляющих собой участки микрорасслоения. Такие элементы расположены примерно ортогонально по отношению к первой зоне, а составляющие их слои параллельны слоям первой зоны (рис. 5.28).

Анализ шлифа образца в первой зоне подтверждает наличие в матричной составляющей (сплав ВТ1-0) выделений, обогащенных титаном, кислородом и цирконием. Имеются включения полиэдрической огранки размерами до 5 мкм (рис. 5.30,а).

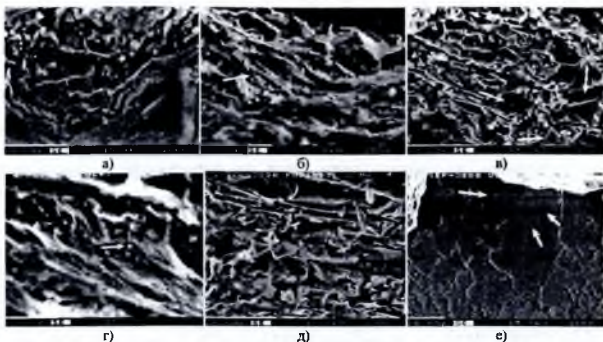


Рис. 5.30. Микроструктура участков зоны I (рис. 5.29,а) после АИ: а) микрорельеф расслоения, б) разрушение со ступенями скола (указаны стрелкой); в) излом расслоения в сочетании со сколом сдвойникованных участков (указаны стрелками); г) разрушения по механизму расслоения; г) микрорельеф излома расслоения в сочетании с диспергированием; е) микроструктура поперечного сечения с высокой плотностью выделений (указаны стрелками)

После АИ на поверхности комбинированного покрытия формируется приповерхностная область (толщиной ~250 мкм) с градиентной микроструктурой. Последнее подтверждается наличием в изломе двух зон, отличающихся микростроением поверхности разрушения. Слоистое строение в микроструктуре разрушения такой области можно объяснить особенностями структурного состояния титана (подвергнутого ЭИЛ и лазерному оплавлению с последующим абразивным воздействием), а именно наличием деформационной текстуры. Именно такие микроструктуры формируются при разрушении путем расслоения металлов, текстурированных при обработке прокаткой, например Мо [17]. Для титана подобный микрорельеф излома может формироваться при комнатной температуре и предполагается, что он обусловлен разрушением по механизму неустойчивого пластического сдвига [18].

Наличие в изломе областей расслоения с сильной фрагментацией участков расслоения свидетельствует о том, что в таких участках имеются внутренние низкопрочные границы раздела, сформированные, по-видимому, в условиях АИ.

Подтверждением текстурообразования в покрытии при АИ может служить также формоизменение (с образованием ступенчатости на свободных поверхностях) дорожек оплавления непосредственно на поверхности покрытия (рис. 5.16,а; 5.28).

Различие в микростроении изломов выделенных двух зон в приповерхностной области образца можно объяснить особенностями микроструктуры, образующейся в процессе АИ. В рассматриваемых условиях на ее формирование в целом оказывает влияние как изменение

напряженного состояния по толщине покрытия, так и наличие исходного макрорельефа на поверхности, что обуславливает в целом сильную неоднородность деформации.

Результаты анализа изменения микроструктуры и механизма разрушения по толщине комбинированного покрытия приводят к следующим заключениям. Наличие в первой зоне излома элементов скола и выявление двойниковых ступенек свидетельствует о том, что расслоение по плоскостям скольжения проходит в сочетании с истинно хрупким разрушением. Это можно объяснить суммарным действием нескольких факторов, оказывающих влияние на структурное состояние деформированного титана, и, в конечном итоге, на его прочностные свойства. Известно [19], что примеси Zr, O и Si, обнаруженные в исследуемом поверхностном слое, повышают твердость титана. Кроме того, в сформированной приповерхностной зоне имеются выделения, которые могут быть источниками напряжений, что также способствует охрупчиванию слоя. Наряду с этим наблюдается значительная деформация титана под действием нагрузки в процессе АИ. При этом пластическая деформация сопровождается формированием текстуры и измельчением элементов структуры в приповерхностной области, что подтверждается анализом микростроения поверхности излома образца. Совокупность этих факторов может способствовать формированию малопластичного (то есть, с повышенной твердостью) приповерхностного слоя комбинированного покрытия.

5.5.3. Формирование полиоксидного слоя на поверхности покрытий в процессе абразивного изнашивания

Для исследования формирования полиоксидных слоёв в процессе АИ изучено изменение состава поверхности покрытия путём последной количественного Оже-спектрального анализа исходной поверхности ЭИЛ-покрытия (рис. 5.31,а), комбинированного (ЭИЛ+ЛО_{опт.})-покрытия ЦЛАБ-2/ВТ3-1 до АИ (рис. 5.31,б) и комбинированного (ЭИЛ+ЛО_{нестр.})-покрытия ЦЛАБ-2/ВТ1-0 после АИ (рис. 5.32). Анализ полученных зависимостей указывает на формирование в процессе АИ наноразмерного полиоксидного слоя переменного по толщине состава.

Наиболее вероятные компоненты полиоксидного слоя на поверхности электроискрового и комбинированного покрытий образуются в результате окисления легирующих компонентов и материала подложки (Ti) в зоне трибоконтакта по следующим реакциям:

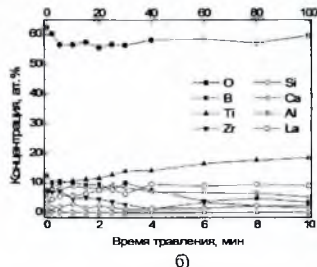
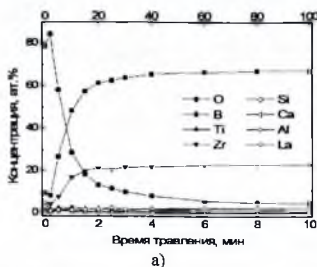
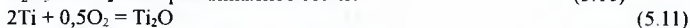
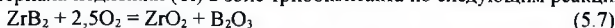


Рис. 5.31. Концентрационные профили элементов исходной поверхности покрытия: а – ЭИЛ, б – (ЭИЛ+ЛО_{опт.})

В равновесных условиях реакции (5.7), (5.8) протекают при $T \leq 750$ °С и ≥ 750 °С, соответственно. При механоактивирующем трибовоздействии на поверхность окисление может происходить при значительно меньших температурах.

Основное изменение элементного состава по толщине поверхностного слоя глобулы исходного ЭИЛ-покрытия происходит на глубине до 15 нм (рис. 5.31,а). Резкое увеличение количества кислорода (до 85 ат. %) в направлении к наружной поверхности при наличии бора и циркония указывает на то, что в поверхностном слое исходного покрытия (≤ 15 нм) присутствуют в основном оксиды бора и циркония, образующиеся вследствие окисления по реакциям (5.7; 5.8; 5.9) в процессе ЭИЛ на воздухе. Это согласуется с современной моделью окисления диборидов переходных металлов IV группы, согласно которой при их окислении образуется оксид бора, содержащий зёрна диоксида соответствующего металла. На глубине > 15 нм содержание кислорода резко уменьшается (≤ 10 ат. %), а бора и циркония – стабилизируются на уровне 65 и 20 ат. %, соответственно, что отвечает присутствию основной фазы покрытия – диборида циркония. Незначительное содержание титана в покрытии (~1,9 ат. %) связано с его диффузионным массопереносом из подложки. Са и Al находятся в виде примесей на уровне 0,6 и 0,1 ат. %, соответственно. Таким образом, исходная поверхность ЭИЛ-покрытия на глубине ≤ 15 нм представляет собой в основном оксид бора, содержащий оксид циркония в присутствии незначительных количеств оксидов лантана и кремния (рис. 5.31,а).

После лазерного оплавления ЭИЛ-покрытия на воздухе в поверхностном слое резко возрастает содержание кислорода и титана (рис. 5.31), свидетельствуя о перемешивании легирующих компонентов с материалом основы и глубоком проникновении кислорода с образованием оксидного слоя толщиной > 100 нм.

Сопоставление рентгенофазового (рис. 5.27) и Оже-анализов (рис. 5.31) приводит к выводу о том, что исходная поверхность комбинированного покрытия представляет собой слой переменного состава, в котором наружная часть толщиной до нескольких сотен нанометров, обогащённая оксидами титана-циркония и лантана, плавно (на глубину до нескольких десятков микрометров и выше) переходит в твёрдый раствор Ti(Zr) с остатками не прореагировавшего ZrB_2 и соответствующих оксидных фаз.

Распределение элементов по глубине изношенной поверхности дорожки ЛО комбинированного покрытия после АИ (рис. 5.32) существенно отличается от такового исходной поверхности электроскрепового и комбинированного покрытий (рис. 5.31). На изношенной поверхности формируется трёхслойная полиоксидная градиентная плёнка переменного состава толщиной ~60 нм: 1 – наружный слой ~ 5 нм; 2 – промежуточный слой ~15 нм; 3 – внутренний слой, примыкающий к основе, толщиной ~40 нм.

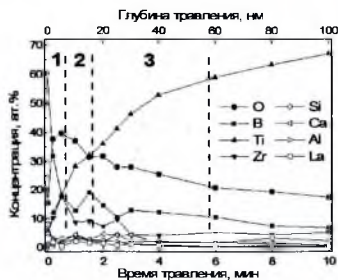


Рис. 5.32. Концентрационные профили элементов изношенной поверхности дорожки оплавления (ЭИЛ+ЛО_{тепл.})-покрытия после АИ

В процессе АИ комбинированного покрытия на поверхности износа, согласно реакциям окисления (5.7) – (5.13), возможно образование боросиликатной фазы на основе оксида бора,

диоксида циркония и оксидных фаз титана. При этом в связи со снижением содержания кислорода по глубине, в наружном слое, очевидно, преобладают высшие, а в более глубоких слоях – низшие оксиды титана.

В табл.5.3 представлены результаты оценки соотношения основных фазовых составляющих покрытий до и после АИ, полученные из анализа концентрационных профилей элементов.

Выделены две основные фазовые составляющие полиоксидного слоя – тугоплавкая твёрдая оксидная матрица (ТОМ), включающая оксиды титана, циркония, лантана, алюминия с высокими значениями твёрдости H_p (~ 6, ~ 12, ~ 6 [20], ~ 20 ГПа) и температуры плавления $T_{пл}$ (~1800, ~2700, ~2200, ~2050 °С), и легкоплавкая мягкая боросиликатная фаза (БСФ) на основе аморфного B_2O_3 ($T_{размягч}$ = 300–700 °С, H_p = 1,5 ГПа). Основой наружного наноразмерного полиоксидного слоя исходного ЭИЛ-покрытия, образующегося в процессе окисления при нанесении на воздухе, является БСФ (~60 об. %), тогда как основу наружного нанослоя (ЭИЛ+ЛО_{непр.})-покрытия составляет ТОМ (~46 об. %). Основываясь на модели Parthasarathy, можно предположить, что в случае АИ ЭИЛ-покрытия формируется наноразмерный полиоксидный слой на основе БСФ, упрочнённый твёрдыми включениями оксидов Zr, Ti и Al, а в случае комбинированного покрытия – полиоксидный слой на основе ТОМ, в которой БСФ играет роль связующего в виде межзёрненной прослойки в твёрдой матрице.

Таким образом, можно сделать следующий вывод. Изнашивание нежёстко закреплённым абразивом на воздухе лазерно-электронноспрового ZrB_2 -содержащего покрытия на титане приводит к интенсивным фазовым превращениям и трибоокислению в зоне контакта «абразивная частица SiO_2 – покрытие» с образованием полиоксидного слоя толщиной ~60 нм, представляющей собой трёхслойную градиентную плёнку переменного состава. Наружный слой полиоксидного слоя представляет собой фазу на основе оксида бора, что подтверждается спектрами вторичной ионной масс-спектрометрии, содержащими ионы (в порядке убыва): O^+ , B^+ , Ti^+ , TiO^+ , TiO_2^+ , TiO_3^+ , TiO_4^+ , Zr^+ , Zr_2O^+ , Si^{2+} , SiO^+ , Si_2O^+ , SiO_2^+ , La^+ , LaO^+ , $La_2SiO_2^+$, Al^+ .

Таблица 5.3. Соотношение фаз (об. %) на поверхности покрытий ЦИАБ-2 на титановом сплаве до и после АИ (на глубине $h = 5$ нм)

Покрытие	Твёрдая оксидная матрица (ТОМ), об. %	Боросиликатная фаза (БСФ), об. %	Другие фазы, об. %	Σ , об. %
ЭИЛ (глобула до АИ)	4,10 TiO_2 0,98 Ti_2O 16,49 ZrO_2 6,75 La_2O_3 3,14 CaO 3,47 Al_2O_3 ($\Sigma = 34,94$)	57,65 B_2O_3 2,45 SiO_2 ($\Sigma = 60,10$)	4,96 ZrB_2 ($\Sigma = 4,96$)	100,0
ЭИЛ+ЛО _{имп.} (дорожка ЛО до АИ)	5,20 TiO_2 11,76 Ti_2O 16,67 ZrO_2 17,57 La_2O_3 16,69 CaO 0,32 Al_2O_3 ($\Sigma = 68,21$)	25,09 B_2O_3 5,40 SiO_2 ($\Sigma = 30,49$)	—	98,7
ЭИЛ+ЛО _{непр.} (дорожка ЛО после АИ)	11,0 TiO_2 6,91 Ti_2O 21,35 ZrO_2 1,19 La_2O_3 3,79 CaO 2,39 Al_2O_3 ($\Sigma = 46,64$)	5,29 B_2O_3 10,88 SiO_2 ($\Sigma = 16,16$)	9,59 ZrB_2 6,65 $Zr_{0,5}Ti_{0,5}B_2$ 10,61 Ti 9,34 Zr 1,01 B ($\Sigma = 37,20$)	100,0

5.5.4. Кинетика и механизм абразивного изнашивания покрытий

Изучена кинетика абразивного изнашивания ZrB₂-содержащих электроискровых и комбинированных покрытий. Составы электродных материалов и схемы нанесения покрытий приведены в табл. 5.4.

На рис. 5.33 представлены зависимости интенсивности изнашивания (I) ЭИЛ-покрытий на сплаве ВТ-20 от пути (L)/времени (τ) процесса для разных составов материала электрода, времени (t) и способа нанесения покрытий.

Таблица 5.4. Состав электродных материалов и схемы нанесения покрытий на сплав ВТ-20

Материал электрода	Состав электрода	Суммарное содержание твёрдых фаз $\Sigma C_{тв.ф.}$, об. % (ZrB ₂ , LaB ₆ , SiC, WC)	Содержание боридной фазы C , об. %		Схема нанесения ($t_{ЭИЛ} = 7 \text{ мин/см}^2$)
			ZrB ₂	TiB ₂	
Сплав ВТ-20, без покрытия					
ВК3	WC + 3% Co	94,8	—	—	ЭИЛ
ТХБФ	(Ti, Cr)B ₂ , FeCr	—	—	80,3 2	то же
ЦЛАБ-1	LaB ₆ , ZrB ₂ , NiCr	86,66	27,47	—	— " —
ЦБСАН	AlN, ZrB ₂ , ZrSi ₂	29,96	29,96	—	— " —
ЦЛАБ-3	ZrB ₂ , LaB ₆ , SiC, ZrSi ₂	83,98	41,19	—	— " —
ЦЛАБ-3	ZrB ₂ , LaB ₆ , SiC, ZrSi ₂	83,98	41,19	—	— " — *
ЦЛАБ-3	ZrB ₂ , LaB ₆ , SiC, ZrSi ₂	83,98	41,19	—	ЭИЛ+ЛО _{нел} (на воздухе)
ЦЛАБ-2	ZrB ₂ , LaB ₆ , ZrSi ₂	76,96	59,24	—	ЭИЛ
ЦЛАБ-2	ZrB ₂ , LaB ₆ , ZrSi ₂	76,96	59,24	—	ЭИЛ+ЛО _{нетр.} ** (в Ar)

* $t = 2 \text{ мин/см}^2$; ** на сплаве ВТ1-0

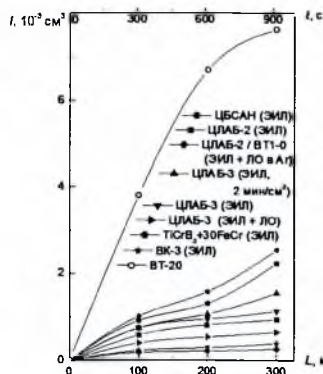


Рис. 5.33. Кинетические зависимости абразивного изнашивания покрытий ($P = 44,1 \text{ Н}$, $t = 7 \text{ мин/см}^2$)

Для сравнения такие же зависимости получены для титанового сплава ВТ-20 без покрытия и для ЭИЛ-покрытия WC + 3% Co. Выбор электродного материала ВК-3 обусловлен самой высокой абразивной износостойкостью низкокобальтового сплава в ряду твёрдых сплавов WC-Co. Полученные трёхстадийные кинетические зависимости ($I(L, \tau)$) являются типичными для трения скольжения [21] и отражают изменение состояния полиоксидного слоя в контактной зоне «абразивная частица – поверхность покрытия» в процессе абразивного изнашивания.

Первая стадия кинетики износа ($L \leq 100$ м) представляет собой жёсткий режим изнашивания, соответствующий формированию полиоксидного слоя (этап приработки). На этой стадии скорость износа поверхности, определяемая как $\text{tg } \alpha = I / L$ (v), наибольшая для непокрытого сплава ВТ-20 и снижается для ЭИЛ-покрытий в ряду ЦБСАН – ЦЛАБ-3 – ЦЛАБ-2 по мере увеличения объёмного содержания ZrB_2 в материале легирующего электрода (табл. 5.5), соответственно, – и в составе покрытия. Значение L , соответствующее переходу «жёсткий износ → слабый износ», для исходного сплава ВТ-20 без покрытия (~200 м) вдвое больше, чем для покрытий (~100 м). Это указывает на то, что скорость формирования полиоксидного слоя на поверхности покрытия выше, чем на титановом сплаве без покрытия.

На II стадии процесса ($100 \text{ м} \leq L \leq 200\text{--}300 \text{ м}$), соответствующей режиму слабого износа, скорость изнашивания покрытий резко уменьшается (табл. 5.5), что отвечает стабильной фазе сформировавшегося полиоксидного слоя. Сохраняется тот же ряд уменьшения как скорости, так и величины износа по мере увеличения объёмного содержания ZrB_2 в материале электрода (рис. 5.33, табл. 5.5). В том же направлении возрастает длительность второй стадии.

III стадия процесса ($L \geq 200\text{--}300$ м) характеризуется резким увеличением интенсивности изнашивания ЭИЛ-покрытий ЦБСАН, ТХБФ и ЦЛАБ-3 в результате износа покрытий и удаления полиоксидного слоя. При этом как величина, так и скорость износа уменьшаются в ряду покрытий: ЦБСАН – ЦЛАБ-3 – ЦЛАБ-2 (рис. 5.33, табл. 5.5), как это имело место на I и II стадиях. Результаты (рис. 5.33) показывают, что наибольшую износостойкость покрытий обеспечивает электродный материал ЦЛАБ-2. Кроме положительного влияния ZrB_2 , уменьшению величины износа способствует увеличение времени ЭИЛ (рис. 5.33, ЦЛАБ-3: $t_{\text{ЭИЛ}} = 2$ и 7 мин/см²) за счёт повышения толщины покрытия. Однако в значительно большей степени интенсивность изнашивания уменьшается после ЛО покрытия (рис. 5.33, ЦЛАБ-2 и ЦЛАБ-3) – на 75%.

Такая же концентрационная зависимость величины износа обнаружена ранее для этих покрытий для сплава АЛ25 (рис. 5.34). При этом интенсивность изнашивания сплавов АЛ25 и ВТ-20 уменьшается, соответственно, в 3-4 и 5-7 раз по сравнению со сплавом без покрытия.

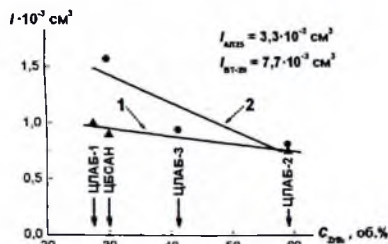


Рис. 5.34. Зависимость абразивного износа ЭИЛ-покрытий на сплавах АЛ25 [94] (1) и ВТ-20 (2) от содержания ZrB_2 в электродных материалах ($L = 200$ м, $P = 44,1$ Н)

Влияние нагрузки (P) на интенсивность изнашивания покрытия неоднозначно (табл. 5.5). С ростом P абразивный износ покрытий ЦЛАБ-2 и ЦБСАН увеличивается, но для всех покрытий, полученных с использованием электрода ЦЛАБ-3, содержащего карбид кремния, он уменьшается. Добавка SiC , окисляющегося до SiO_2 в процессе трения при повышенной нагрузке, оказывает упрочняющее влияние на БСФ. Наибольшее снижение износа с ростом нагрузки наблюдается для комбинированного покрытия ЦЛАБ-3. Его износостойкость в 5 раз выше, чем износостойкость ЭИЛ-покрытия $\text{WC} + 3\% \text{ Co}$ при $P = 84,2$ Н (табл. 5.5).

Таблица 5.5. Параметры изнашивания ЭИЛ-покрытий ($t_{\text{ЭИЛ}} = 7 \text{ мин/см}^2$) на сплаве ВТ-20

Материал покрытия	Содержание ZrB ₂ (об. %)	Скорость изнашивания, $\times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{мин}$			Абразивный износ $I \times 10^{-3} \text{ см}^3 (L = 50 \text{ м})$	
		$L \leq 100 \text{ м}$	$100 \text{ м} \leq L \leq 200 \text{ м}$	$200 \text{ м} \leq L \leq 300 \text{ м}$	$P = 44.1 \text{ Н}$	$P = 84.2 \text{ Н}$
ЦБСАН	29,96	0,198	0,1100	0,189	0,55	1,03
ЦЛАБ-3*	41,19	0,145	0,0633	0,0949	0,40	0,30
ЦЛАБ-3	41,19	0,145	0,0407	0,0361	0,40	0,14
ЦЛАБ-2	59,24	0,112	0,0477	0,0239	0,32	0,54
ЦЛАБ-3**	41,19	0,0771	0,0272	0,0227	0,22	0,023
ЦЛАБ-2***	59,24	0,0341	0,0068	0,0102	0,10	-
ВКЗ	—	0,0433	0,0131	0,0197	0,13	0,12

* $t_{\text{ЭИЛ}} = 2 \text{ мин/см}^2$; ** ЭИЛ+ЛО_{возд} (на воздухе); *** ЭИЛ+ЛО_{инерт} (в Ar) на сплаве ВТ1-0

Трёхстадийная кинетика процесса изнашивания (рис. 5.38) и окисление поверхности износа покрытий (рис. 5.22,в; рис. 5.27,б; рис. 5.21,б) подтверждают формирование износозащитной плёнки в контактной зоне «абразивная частица – поверхность покрытия» в процессе скольжения абразивных частиц по поверхности.

5.5.5. Зависимость абразивной износостойкости покрытий от объёмного содержания ZrB₂ в материале электрода

Известно [22], что в случае нежёстко закреплённого абразива интенсивность абразивного изнашивания (I) двухкомпонентных композиционных материалов системы «твёрдая фаза – металлическая связка» зависит от размера зерна (d) и объёмного содержания твёрдой фазы (W). Эта зависимость выражается формулой

$$I = K \cdot d^{1/2} / W, \quad (5.14)$$

где K – коэффициент, учитывающий структурные дефекты поверхности покрытия.

В нашем случае композиционной керамики с участием нескольких твёрдых фаз, суммарное объёмное содержание твёрдых фаз (ZrB₂, LaB₃, SiC) в материале электрода (соответственно, и в составе покрытия) увеличивается в ряду: ЦБСАН – ЦЛАБ-2 – ЦЛАБ-3 – ЦЛАБ-1 (табл. 5.4). Микротвёрдость этих фаз имеет близкие величины в диапазоне 27-28 ГПа. Принимая во внимание одинаковый размер зерна в материале электрода (2-3 мкм), можно предположить, согласно формуле (5.14), что наибольшую износостойкость должно иметь покрытие из материала ЦЛАБ-3 с максимальным суммарным содержанием твёрдых фаз. Но реально, в соответствии с полученными результатами (рис. 5.38, рис. 5.39), указанный выше ряд не совпадает с увеличением износостойкости покрытий. Износ уменьшается с ростом объёмного содержания ZrB₂ в материале электрода в ряду: ЦЛАБ-1 – ЦБСАН – ЦЛАБ-3 – ЦЛАБ-2. Это приводит к выводу о том, что в случае композиционной керамики с несколькими твердофазными компонентами величина W в формуле (5.14) должна соответствовать объёмному содержанию (W') той твёрдой фазы, которая играет доминирующую роль в общем эффекте уменьшения износа. Тогда формула (5.14) приобретает вид:

$$I = K \cdot d^{1/2} / W'. \quad (5.15)$$

Может быть несколько причин положительного влияния ZrB₂ на износостойкость покрытий. Одна из них связана с механической прочностью материала, определяющей сопротивление поверхности деформированию, которое возникает в результате силовых и температурных воздействий в процессе изнашивания. На примере системы В.С-VB₂ была показана прямая корреляция величины абразивного износа с контактной и микроструктурной прочностью керамики. Модуль упругости (E), как одна из характеристик прочности материала, оказывается наибольшим у ZrB₂ по сравнению с другими твёрдыми фазами легирующего компонента: $E_{\text{ZrB}_2} = 496 \text{ ГПа}$, $E_{\beta\text{-SiC}} = 432 \text{ ГПа}$, $E_{\text{LaB}_6} = 398 \text{ ГПа}$. Для металлов и сплавов в условиях жёстко закреплённого абразива существует прямая пропорциональная

зависимость между величиной E и стойкостью к абразивному изнашиванию [23, 24]. Возможно, эта зависимость сохраняется и в случае керамик. Поэтому абразивный износ уменьшается с ростом содержания в покрытии дигборида циркония, обладающего наибольшим модулем упругости. Другой причиной снижения износа является увеличение доли поверхности, покрытой полиоксидным слоем (с ростом содержания ZrB_2) за счёт увеличения количества фазы B_2O_3 , а также доли сложных оксидов системы Ti-Zr-O, образующихся, по данным РФА (рис. 5.21,6), на изношенной поверхности ЭИЛ-покрытия по реакциям (5.1), (5.2), (5.6), (5.7). Суммарный объёмный износ уменьшается с увеличением скорости спекания оксидных частиц в полиоксидном слое, которая определяется скоростью диффузии кислорода в оксиде. В сложных оксидах системы Ti-Zr-O диффузия кислорода должна быть выше, чем в индивидуальных диоксидах TiO_2 и ZrO_2 ; за счёт связей Ti-Zr, ослабляющих межатомное взаимодействие «металл-кислород». С этих позиций увеличение доли сложных оксидов в составе полиоксидного слоя с ростом объёмного содержания ZrB_2 в материале электрода должно способствовать повышению износостойкости покрытий (рис. 5.38; 5.39).

Обращает внимание, что ЭИЛ-покрытия из материала ТХБФ на основе $TiCrB_2$ в 1,6 раза уступают по абразивной износостойкости ZrB_2 -содержащим покрытиям (рис. 5.38), несмотря на повышенное содержание в них боридной фазы (80,32 об. %), более высокие модуль упругости $TiCrB_2$ (~520 ГПа) и твёрдость (32 ГПа) по сравнению с ZrB_2 (496 и 28 ГПа соответственно). Причиной этого может быть образование ZrO_2 в составе полиоксидного слоя ZrB_2 -содержащих покрытий, в отличие от полиоксидных фаз TiO_x ($x \leq 2$) с разным коэффициентом Пиллинга-Бедвордса в TiB_2 -содержащих покрытиях, снижающих уровень защитных свойств поверхности.

Окисление поверхности износа и трёхстадийный характер кинетики износа свидетельствуют о формировании полиоксидного слоя в процессе изнашивания. Поэтому для композиционных керамик в формулу (5.15) необходимо было бы ввести коэффициент k , учитывающий скорость формирования полиоксидного слоя:

$$I = K \cdot d^{1/2} / (r \cdot W') \quad (5.16)$$

Полученные результаты показывают перспективность разработанных новых керамических композитов на основе ZrB_2 , обеспечивающих получение покрытий с повышенной износостойкостью по сравнению с TiB_2 -содержащими покрытиями и с покрытиями из вольфрамовых твёрдых сплавов при повышенных нагрузочно-скоростных параметрах.

Анализ свойств поверхностей износа и состава полиоксидных слоёв, образующихся в процессе АИ ZrB_2 -содержащих покрытий на титановых сплавах приводит к выводу, что основным механизмом изнашивания ЭИЛ-покрытий при АИ является хрупкое разрушение, комбинированных – пластическое деформирование, при этом в обоих случаях имеет место окислительный износ. Причиной увеличения износостойкости ЭИЛ-покрытий с ростом объёмного содержания ZrB_2 в материале электрода является увеличение доли поверхности, покрытой полиоксидным слоем, за счёт увеличения количества стеклоподобной БСФ, играющей роль твёрдой смазки.

Повышение в 4 раза износостойкости комбинированного покрытия по сравнению с электроискровым обусловлено снижением потерь на хрупкое разрушение при изнашивании за счёт увеличения пластичности, а также формированием полиоксидного слоя в виде ТОМ на основе сложных оксидов системы Ti-Zr-O, обеспечивающих более высокий уровень физико-механических свойств и большую прочность сцепления с Ti сплавом (подложкой) по сравнению с БСФ. С ростом нагрузки для материала ЦИАБ-3 (отличающегося от ЦИАБ-2 добавкой SiC), проявляется эффект снижения интенсивности АИ за счёт увеличения в полиоксидном слое содержания SiO_2 , повышающего физико-механические свойства БСФ.

5.6. Формирование полиоксидного слоя на изношенных поверхностях, кинетика и механизм фреттинг-коррозии покрытий на сплаве ВТ3-1

Фреттинг-коррозию можно представить как результат наложения процессов схватывания, проскальзывания контактирующих поверхностей и их микроразрушений. Негативным последствием схватывания, образующего очаги разрушения, является возникновение в продуктах износа (в результате разрушения контактного мостика) крупных твёрдых включений, играющих в последующем роль абразивных частиц. Негативным последствием проскальзывания является переход к глобальному скольжению с ростом числа циклов микроперемещений, т.е. потеря номинальной неподвижности фреттинг-контакта. В работе [25] в динамическом режиме схватывания-проскальзывания экспериментально определено отношение размеров зоны схватывания к зоне скольжения в пятне фреттинг-контакта. Это отношение уменьшается, а стойкость к фреттинг-износу, соответственно, увеличивается в ряду: титановые сплавы – железоуглеродистые сплавы – (ЭИЛ+ЛО_{тит}) – покрытие из сплава ВК8 на стали 45. Анализ результатов показывает, что определяющими факторами фреттинг-изнашивания являются участки зон скольжения с полиоксидным слоем, обеспечивающие снижение износа и коэффициента трения.

5.6.1. Свойства поверхности покрытий после фреттинг-коррозии

Микроструктура и состав поверхности исходного ЭИЛ (рис. 5.12) и комбинированного (ЭИЛ+ЛО_{тит})-покрытий системы ЦЛАБ-2/ВТ3-1 существенно различаются (рис. 5.35). После ЛО шероховатая поверхность керамического ЭИЛ-покрытия на основе ZrB₂ трансформируется в сглаженную поверхность на основе титанового сплава с преимущественно дендритной структурой и термическими трещинами (рис. 5.35).

После ФК комбинированного покрытия в паре трения «комбинированное покрытие – электроискровое покрытие(контртело)» образуется структурно неоднородная поверхность (рис. 5.36,а), которая состоит из тёмных сглаженных участков, сформированных в результате трения скольжения (ЭИЛ+ЛО_{тит})-покрытия (спектры 1-4), и светлых участков поверхности (спектры 5, 6), содержащих окисленные продукты износа (рис. 5.36,б). Продукты износа локализованы по краям участков скольжения и во впадинах или трещинах. Тёмные участки скольжения содержат на поверхности наноструктурированный слой компактированных (спечённых) продуктов износа, образующих полиоксидный слой (рис. 5.36,а). На рис. 5.37,а видно отслоение участка такого полиоксидного слоя (указано короткой стрелкой). Толщина полиоксидного слоя может колебаться от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров [26].

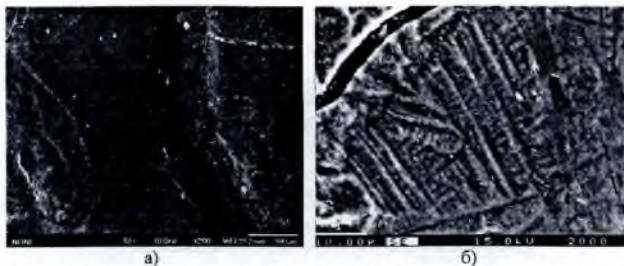


Рис. 5.35. Микроструктура поверхности комбинированного (ЭИЛ+ЛО_{тит})-покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТ3-1: а – общий вид, б – дендритная структура поверхности.

Сравнительный анализ усреднённых по нескольким спектрам результатов EDX исходной поверхности комбинированного покрытия, участков скольжения и продуктов

износа представлен в табл. 5.6. Большое количество кислорода на исходной поверхности является результатом лазерного оплавления на воздухе. Основными компонентами этой поверхности являются титан и кислород.

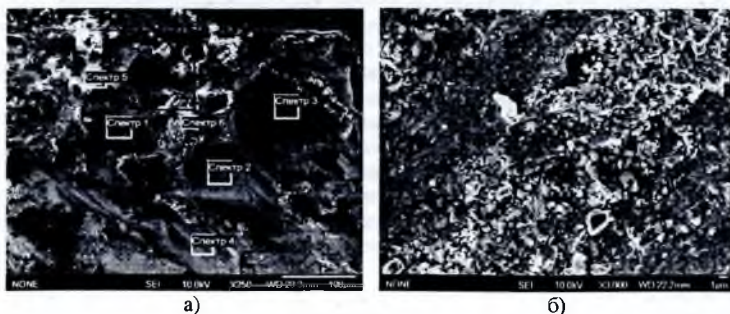


Рис. 5.36. Микроструктура поверхности после ФК комбинированного покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТЗ-1: а) общий вид (спектры 1-4 – участки скольжения; 5, 6 – продукты износа); б) участок продуктов износа

Продукты фреттинг-износа в рассматриваемой паре трения представляют собой частицы размером в диапазоне от нескольких микрометров до десятков нанометров, овализированные в процессе трения (рис. 5.36,б). Степень овализации возрастает с уменьшением размера частиц.

На изношенных участках поверхности, по сравнению с исходной поверхностью, на порядок возрастает количество Al, приближаясь к таковому в сплаве ВТЗ-1, в 2-3 раза возрастает количество Zr, появляются Si и примесные элементы (Fe, Mo), входящие в состав титанового сплава. Это может быть следствием съема материала в процессе фреттинг-изнашивания и повышения диффузионной подвижности элементов в условиях трибовоздействия.

Продукты износа заметно обогащены В и Zr, источником которых могут быть обе поверхности – как контртело, так и комбинированное покрытие. Содержание Al в продуктах изнашивания выше, чем в оксидном слое на участке скольжения. Источником алюминия может быть только комбинированное покрытие, что указывает на массоперенос атомов Al к поверхности, инициированный знакопеременной нагрузкой при фреттинге. Полученный результат свидетельствует об активном физико-химическом взаимодействии компонентов в зоне трибоконтакта, которое сопровождается массопереносом из подложки Al, В и Si за счёт повышения их диффузионной подвижности в процессе трения, и структурно-фазовыми превращениями – окислением частиц износа, их диспергированием и овализацией.

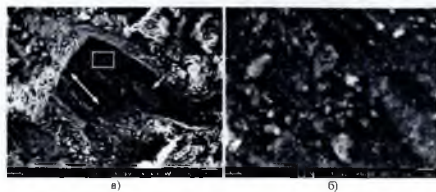


Рис. 5.37. Микроструктура участка скольжения со слоем спеченных продуктов износа на поверхности (длиной стрелкой указано направление реверсивного скольжения): а – общий вид (фрагмент рис. 5.36,а), б) локальный участок

Таблица 5.6. Элементный состав (ат. %) поверхности комбинированного ЦЛАБ-2-покрытия на сплаве ВТ3-1 до и после ФК (по данным EDX)

Поверхность	Элементы								Σ
	В	О	Ti	Zr	Al	Si	Fe	Mo	
Исходная	2,75	61,24	34,99	0,50	0,53				100,00
После ФК:									
Участок скольжения		48,41	40,12	1,30	6,32	0,17	2,73	0,95	100,00
Продукты износа	9,12	54,28	21,56	1,86	8,27	0,30	2,65		100,00

В табл. 5.7 представлена количественная оценка фазовых составляющих поверхности комбинированного покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТ3-1 до и после ФК, полученная из анализа элементного состава (табл. 5.6).

Основными фазовыми составляющими исследованных поверхностей и продуктов износа являются оксиды системы Ti-O. Полученные данные позволяют построить схему формирования фазового состава продуктов фреттинг-изнашивания в паре трения «комбинированное покрытие – электроискровое покрытие (контртело)» (рис. 5.38).

Основным поставщиком оксидов В и Zr являются комбинированное и электроискровое покрытия, тогда как оксиды Ti и Al возникают в результате изнашивания поверхности комбинированного покрытия.

Таблица 5.7. Содержание фаз (об. %) на поверхности комбинированного покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТ3-1 до и после ФК

Поверхность	Фазы
исходная	89,0 оксидов системы Ti-O; 8,2 В ₂ O ₃ ; 1,07 Al ₂ O ₃ ; 1,73 ZrO ₂ (Σ100,0)
после ФК:	
Участок скольжения	77,95 оксидов системы Ti-O; 11,45 Al ₂ O ₃ ; 4,72 FeO; 4,07 ZrO ₂ ; 1,26 Mo; 0,55 SiO ₂ (Σ100,0)
Продукты износа*	71,84 оксидов системы Ti-O; 11,88 Al ₂ O ₃ ; 5,56 ZrO ₂ ; 4,73 FeO; 2,38 SiO ₂ ; 1,30 Mo (Σ100,0)

*из расчёта исключён избыточный (по-видимому, хемосорбированный) кислород.



Рис. 5.38. Схема формирования фазового состава продуктов фреттинг-изнашивания в паре трения «комбинированное покрытие – электроискровое покрытие»

Полученные результаты показывают, что на изношенной поверхности комбинированного покрытия формируется полиоксидная вторичная структура (полиоксидный слой) на основе оксидов титана и алюминия с примесью оксидов циркония и оксидов примесных элементов титанового сплава. Оксиды Ti и Zr, по-видимому, образуют сложные оксиды системы Ti-Zr-O. Распределение основных элементов (Ti, Zr, Al, O) на глубине 600 нм дорожки трения представлено на рис. 5.39. Повышенная концентрация кислорода по краям дорожки трения (рис. 5.39,ж) свидетельствует о скоплении окисленных продуктов износа преимущественно на периферии.

Микроструктура различных участков дорожки трения (рис. 5.40) свидетельствует о формировании структурно-неоднородной поверхности износа. Основным структурным

компонентом поверхности трения скольжения является мелкозернистая структура, состоящая из тёмных зёрен размером 2-4 мкм, по границам которых располагается фаза в виде светлой каёмки толщиной 1-1,5 мкм (рис. 5.40,а).

Такая структура формируется в результате кристаллизации поверхности при лазерном оплавлении. Известно [27], что сплав ВТЗ-1 состоит из двух фаз – низкотемпературной α и высокотемпературной β , из которых α -фаза по сравнению с β -фазой отличается более высокой способностью к растворению кислорода. Исходя из этого, а также с учётом того, что тёмная фаза содержит вдвое больше кислорода, чем светлая (табл. 5.8), можно предположить, что тёмная фаза соответствует α -, а светлая (окаймляющая) – β -фазе титана.

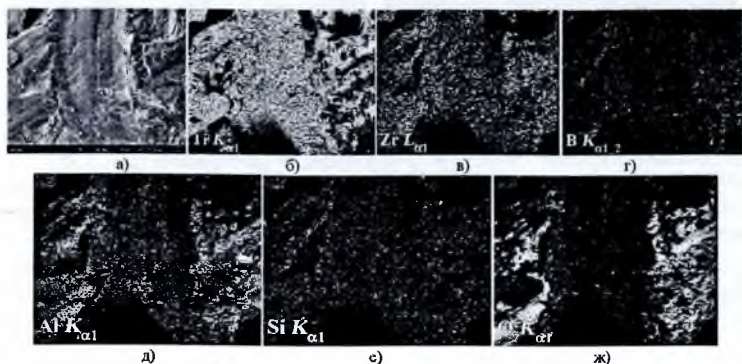


Рис. 5.39. Микроструктура участка дорожки фреттинг-износа (ЭИЛ+ЛО)-покрытия во вторичных электронах (а) и в характеристическом излучении $Ti K_{\alpha 1}$ (б), $Zr L_{\alpha 1}$ (в), $B K_{\alpha 1, 2}$ (г), $Al K_{\alpha 1}$ (д), $Si K_{\alpha 1}$ (е), $O K_{\alpha 1}$ (ж) после травления ионами Ag^+ в течение 30 мин со скоростью 20 нм/мин.

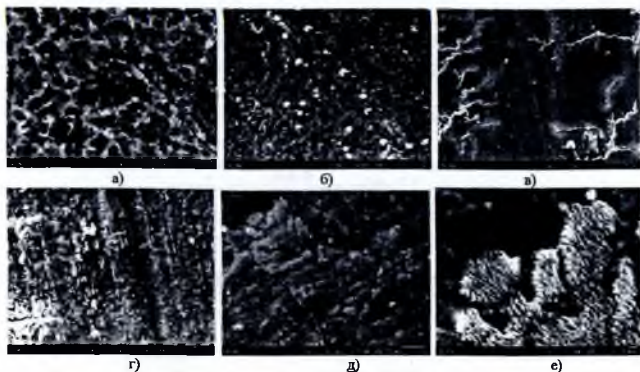


Рис. 5.40. Микроструктура участка скольжения: а) поверхность после перекристаллизации, б) овализированные включения, в) усталостные трещины, г) пластическая деформация в направлении трения скольжения, д, е – эвтектика.

На поверхности присутствуют светлые сферические включения размером ≤ 4 мкм (рис. 5.40,б). Судя по результатам анализа EDX-спектров этих включений (ат. %: O – 41,28; La – 30,4; Ti – 16,78; Zr – 7,71; Al – 2,47; B – 1,36), они представляют собой полиоксидную фазу на основе оксида лантана, в которой присутствуют сложные оксиды Ti-Zr, оксиды алюминия и бора. Овализированная форма включений свидетельствует об их возникновении в жидкой фазе

на стадии лазерного оплавления ЭИЛ-покрытия на воздухе. Обращает внимание, что эти включения формируются исключительно в области высокотемпературной светлой фазы, окаймляющей тёмные зёрна α -фазы титана. В этой же фазе (в зёрнах β -титана) концентрируется алюминий (табл. 5.8), что также было обнаружено в работе [28].

Таблица 5.8. Элементный состав (ат. %) структуры изношенной поверхности комбинированного ЦЛАБ2-покрытия на сплаве ВТ3-1 после ФК (рис. 5.45,а)

Спектр	Элементы							Σ
	В	О	Al	Ti	Fe	Zr	Mo	
Спектр 1 (зерно тёмной фазы)		27,76	3,79	66,85		1,11	0,48	100,00
Спектр 2 (светлая фаза по границам зёрен)		15,28	13,60	60,16	4,44	1,72	4,79	100,00

Высокий уровень напряжений, обусловленный трением скольжения в процессе ФК, приводит к пластической деформации наружных слоёв покрытия. Она проявляется в текстуровании поверхности с образованием борозд в направлении трения скольжения (рис. 5.40,в,г). На поверхности обнаружены также локальные наноструктурированные участки двухфазной эвтектики (рис. 5.40,д,е), возможно, на основе низкотемпературных эвтектических выделений из оксидов Ti, Al и Si. Такая эвтектика образуется на исходной поверхности комбинированного покрытия на стадии лазерного оплавления.

Возникающие локальные деформации способствуют образованию локальных трещин типа усталостных (рис. 5.40,в), приводящих к возникновению частиц износа и увеличению шероховатости поверхности с последующим удалением поверхностного слоя.

Таким образом, в результате трибовоздействия в условиях ФК на воздухе пар трения системы «(ЭИЛ+ЛО_{юм})-покрытие – ЭИЛ-покрытие(контртело)» на поверхности лазерно-электроискрового покрытия реализуются четыре известных [29] типа поверхностных изменений, схематически представленных на рис. 5.41: 1 – без какого-либо переноса материала, за счёт физико-механических повреждений, вызванных пластической деформацией и изменениями типа усталостных; 2 – с переносом материала (кислорода) из окружающей среды за счёт реакций трибоокисления и диффузии элементов из подложки; 3 – образование вторичной структуры (полиоксидного слоя) на основе оксидов титана-циркония и алюминия; 4 – унос с поверхности частиц/атомов (износ).

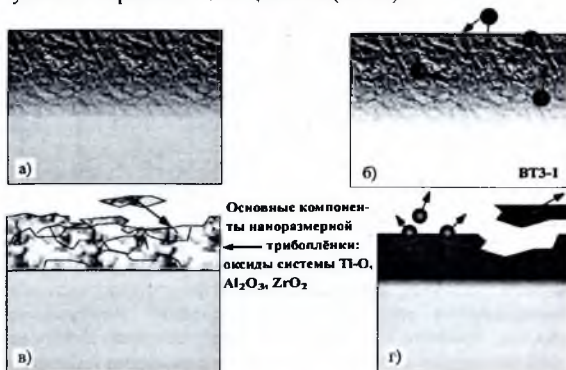


Рис. 5.41. Схема поверхностных изменений при трибовоздействии в условиях ФК на воздухе: а) физико-механические воздействия (пластическая деформация, изменения типа усталостных, образование трещин), б) трибоокисление, диффузионный массоперенос, в) образование полиоксидного слоя, г) унос частиц

Анализ полученных результатов приводит к следующему заключению. В процессе ФК на воздухе исследованного комбинированного покрытия формируется полиоксидный слой на основе оксидов титана с примесью оксидов Zr и Al с характерными структурными изменениями, вызванными пластической деформацией поверхностного слоя (текстурирование, трещины типа усталостных). ФК инициирует диффузию в поверхностный слой элементов подложки (Al). Окисленные и частично овалозированные продукты износа сосредотачиваются на периферии дорожки трения.

5.6.2. Формирование полиоксидного слоя на поверхности покрытий в процессе фреттинг-коррозии

Для исследования формирования полиоксидного слоя в процессе фреттинга изучено изменение состава поверхности комбинированного (ЭИЛ+ЛО_{нм})-покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТ3-1 после фреттинг-изнашивания путём послыого Оже-спектрального анализа (рис. 5.42).

Наиболее вероятные компоненты полиоксидного слоя на поверхности электронского и комбинированного покрытий образуются в результате окисления легирующих компонентов и материала подложки (Ti) в зоне фреттинг-контакта по реакциям (5.1) – (5.7).

В табл. 5.9 представлены результаты оценки соотношения основных фазовых составляющих поверхности покрытий до и после ФК, полученные из анализа концентрационных профилей элементов (рис. 5.36,6; рис. 5.42). Согласно проведенной оценке, при переходе от ЭИЛ- к (ЭИЛ+ЛО)-покрытию меняется соотношение фаз. Основой исходной поверхности ЭИЛ-покрытия является БСФ (60 об. %), тогда как в случае исходной и изношенной поверхностей комбинированного покрытия – ТОМ (68 и 76 об. %, соответственно), где боросиликатная фаза в количестве 30 и 20 об. %, соответственно, может играть роль связующего в виде межзёрненной прослойки в твёрдой матрице. Образование указанных оксидных фаз при относительно низких эффективных температурах в зоне трения, по-видимому, связано с механоактивационными явлениями в зоне трибоконтакта.

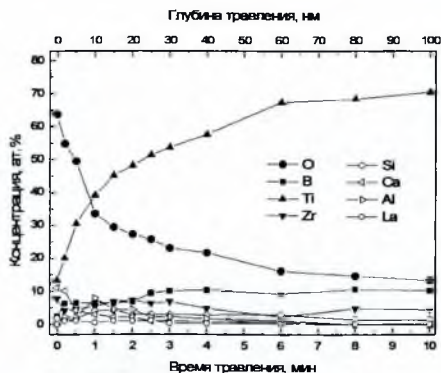


Рис. 5.42. Концентрационные профили элементов по глубине лазерных дорожек комбинированного покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТ3-1 после фреттинг-коррозии ($N = 5 \cdot 10^5$ циклов)

Концентрационные профили изношенной поверхности (рис. 5.42) свидетельствуют о формировании в наружном слое области переменного состава по кислороду, титану и бору толщиной ≤ 60 нм. Содержание этих элементов плавно изменяется при переходе к основе. Согласно современным представлениям [30], роль поверхностного слоя оказывается принципиально важной в развитии пластической деформации твёрдых тел. С этой точки зрения, образующийся в процессе фреттинг-изнашивания наноразмерный по толщине слой на поверхности может оказывать влияние на её механические свойства.

Анализ концентрационных профилей элементов изношенной поверхности комбинированного покрытия (рис. 5.42) приводит к выводу о формировании в процессе трения градиентного слоя переменного состава на основе оксидов титана толщиной ~ 60 нм: 1 – наружный слой ~ 10 нм; 2 – внутренний слой, примыкающий к основе, толщиной ~ 50 нм. В процессе фреттинг-изнашивания этого покрытия протекают следующие реакции окисления титана:



Полиоксидный слой на основе оксидов титана модифицируется оксидами бора, циркония, алюминия, лантана и кремния.

Данные рис. 5.42 и табл. 5.9 позволяют сделать вывод, что в процессе фреттинг-коррозии на их поверхности формируется полиоксидный слой переменного по глубине состава, который может влиять на износостойкость материала. В случае окисления ЭИЛ-покрытия основу полиоксидного слоя составляет легкоплавкая боросиликатная фаза, в случае комбинированного покрытия – фаза на основе оксида титана с более высоким уровнем физико-механических свойств (более высокие твердость и температура плавления). Именно такое различие фазового состава полиоксидного слоя может быть одной из причин повышения износостойкости комбинированного покрытия по сравнению с электроискровым.

Таблица 5.9. Соотношение фаз на поверхности фреттинг-износа покрытий системы ЦЛАБ-2/ВТЗ-1 (на глубине $h = 5$ нм)

Покрытие	Твердая оксидная матрица (ТОМ), об. %	Боросиликатная фаза (БСФ), об. %	Другие фазы, об. %	Σ , об. %
ЭИЛ (глобула до износа)	4,10 TiO ₂ 0,98 Ti ₂ O 16,49 ZrO ₂ 6,75 La ₂ O ₃ 3,14 CaO 3,47 Al ₂ O ₃ ($\Sigma = 34,94$)	57,65 B ₂ O ₃ 2,45 SiO ₂ ($\Sigma = 60,10$)	4,96 ZrB ₂ ($\Sigma = 4,96$)	100,0
ЭИЛ+ЛО _{вып} (дорожка ЛО до ФК)	5,20 TiO ₂ 11,76 Ti ₂ O 16,67 ZrO ₂ 17,57 La ₂ O ₃ 16,69 CaO 0,32 Al ₂ O ₃ ($\Sigma = 68,21$)	25,09 B ₂ O ₃ 5,40 SiO ₂ ($\Sigma = 30,49$)	—	98,7
ЭИЛ+ЛО _{вып} (дорожка ЛО после ФК)	47,92 Ti ₂ O 12,70 ZrO ₂ 3,51 La ₂ O ₃ 8,90 CaO 3,43 Al ₂ O ₃ ($\Sigma = 76,46$)	15,62 B ₂ O ₃ 4,62 SiO ₂ ($\Sigma = 20,24$)	—	96,7

На изношенной поверхности комбинированного (ЭИЛ+ЛО_{вып})-покрытия после ФК видны окисленные продукты износа, образовавшиеся в результате воздействия $N = 5 \cdot 10^9$ циклов микроперемещений. Микрорентгеноспектральное распределение элементов на участке продуктов износа представлено на рис. 5.43.

Количество импульсов в секунду (n), относящиеся к элементам O ($n = 200$), Ti ($n = 2000$), Zr ($n = 70$), La ($n = 70$), Si ($n = 60$), позволяет предположить, что основными фазами продуктов износа являются оксиды титана. С учётом дифрактограммы исходной поверхности комбинированного покрытия (рис. 5.27) можно с достаточной вероятностью утверждать, что основными фазами изношенной поверхности являются диоксид титана, двойные оксиды

титана-циркония, титанаты алюминия и лантана. Этот результат согласуется с данными табл. 5.7.

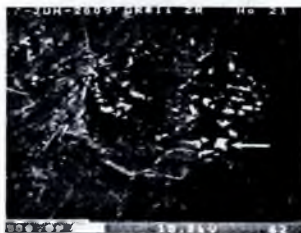


Рис. 5.43. Пятно фреттинг-контакта на изношенной поверхности (ЭИЛ+ЛО)-покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТЗ-1 (стрелкой указаны продукты износа)

Известно [31], что полиоксидный слой формируется в результате трибоспекания окисленных продуктов износа. С учетом этого, Оже-анализ изношенной поверхности комбинированного покрытия (рис. 5.47) подтверждает вывод о том, что в процессе фреттинг-коррозии комбинированного покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТЗ-1 формируется полиоксидный слой на основе оксидов титана-циркония. Высокие микротвёрдость и температуры плавления диоксидов титана и циркония, а также оксида алюминия (6, 12 и 20 ГПа; 2128, 2963 и 2317 К, соответственно, [32]) позволяют предположить, что лазерное оплавление на воздухе ЭИЛ-покрытия способствует образованию тонкого полиоксидного поверхностного слоя повышенной твёрдости с боросиликатным связующим.

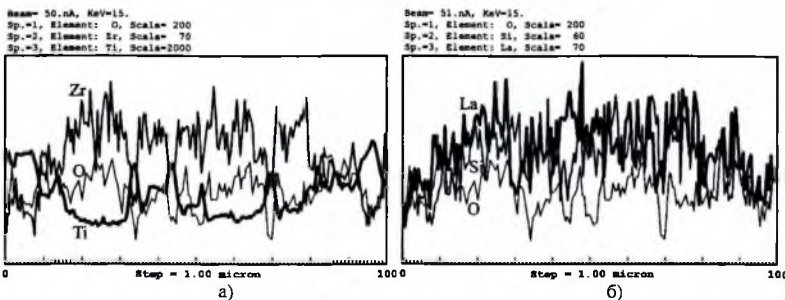


Рис. 5.44. Распределение элементов на участке продуктов износа (рис. 5.48) в пятне контакта (ЭИЛ+ЛО)-покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТЗ-1 после ФК ($N = 5 \cdot 10^5$ циклов)

Это может приводить к более высокой износостойкости (ЭИЛ+ЛО_{лпн})-покрытия по сравнению с ЭИЛ-покрытием, на поверхности которого образуется полиоксидный слой на основе боросиликатного стекла (табл. 5.9).

5.6.3. Кинетика и механизм фреттинг-коррозии покрытий

Как следует из кинетических зависимостей ФК (рис. 5.45), величина износа и скорость изнашивания ЭИЛ-покрытия уменьшаются при его лазерном оплавлении. Это является результатом трансформации (под действием лазерного оплавления) фазового состава поверхности из хрупкого керамического ЭИЛ-покрытия в металлическую матрицу (ЭИЛ+ЛО_{лпн})-покрытия, модифицированную легирующими компонентами.

Такая трансформация может приводить в процессе изнашивания к интенсивному пластическому деформированию металлической поверхности дорожек лазерного

сканирования, которое способствует измельчению зёрненной структуры (вплоть до наноструктурирования), фазовым превращениям и, соответственно, инициирует формирование полиоксидного слоя. Результатом лазерного оплавления является уменьшение износа при $N = 5 \cdot 10^5$ циклов фреттинга (ЭИЛ+ЛО)-покрытия на 69 % по сравнению как с исходным покрытием (не подвергнутым лазерному оплавлению) системы ЦЛАБ-2/ВТЗ-1, так и с покрытием из твёрдого сплава ВКЗ (рис. 5.50). Лазерное оплавление ЭИЛ-покрытия приводит к уменьшению его твердости с 17 ГПа до ~9,5 ГПа (рис. 5.26, кривые 1, 2), однако величина износа и скорость изнашивания в условиях ФК на воздухе существенно уменьшаются (рис. 5.45). Это свидетельствует о преимущественном влиянии на износостойкость не твердости поверхности, а состава полиоксидного слоя, формирующегося на поверхности покрытия в процессе трибоокисления. По сравнению со сплавом ВТЗ-1 износ комбинированного покрытия уменьшается в 8 раз.

Кинетика формирования полиоксидного слоя выявляется из анализа зависимостей коэффициента трения (f) от числа циклов перемещений (N) для систем «ЭИЛ-покрытие/ВТЗ-1», в которых на контртело в виде кольца из сплава ВТЗ-1 наносили ЭИЛ-покрытие ЦЛАБ-2.

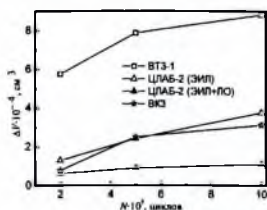


Рис. 5.45. Кинетические зависимости фреттинг-изнашивания ЭИЛ- и (ЭИЛ+ЛО)-покрытий в сопоставлении с ЭИЛ-покрытием из сплава ВКЗ

Кинетические зависимости коэффициента трения $f(N)$ контактных пар одноимённых образцов титанового сплава ВТЗ-1 с разными вариантами ЭИЛ-покрытий в сопоставлении с непокрытым титановым сплавом представляют собой ниспадающие кривые со стабилизацией значений f после периода приработки, который соответствует диапазону $N \leq (1-3) \cdot 10^5$ (рис. 5.46). Такой характер зависимостей $f(N)$ в сочетании с экстремальным увеличением коэффициента трения в период приработки свидетельствует о том, что уже на этом этапе за счёт повышения температуры трибоконтакта происходит формирование полиоксидного слоя, который в диапазоне $N \geq (1-3) \cdot 10^5$ циклов обеспечивает стабильно низкую величину f .

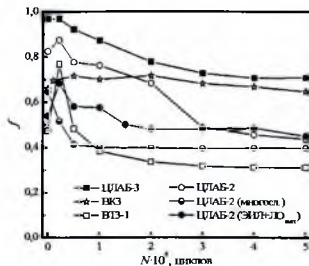


Рис. 5.46. Зависимость коэффициента трения f ЭИЛ-покрытий на сплаве ВТЗ-1 от количества циклов фреттинга N (пары одноимённые). Параметры нагружения: $A = 87$ мкм; $P = 19,8$ МПа, $n = 25$ Гц

Экстремальное значение коэффициента трения в период приработки (рис. 5.46), когда полиоксидный слой ещё не сформировался, является результатом схватывания одноимённых поверхностей и определяется (при одинаковой шероховатости) прочностью адгезионного

взаимодействия контактирующих поверхностей. Для металлических поверхностей (ВТЗ-1) адгезионное взаимодействие велико, поэтому им соответствует максимальная величина скачка трения. При этом наибольшее значение скачка коэффициента трения сплава ВТЗ-1 (0,33) согласуется с химической активностью титана, объясняющей его высокую склонность к схватыванию. Для керамики без металлического связующего схватывание мало и величина скачка трения для покрытия ЦЛАБ-2 незначительна (0,08), а для покрытия ЦЛАБ-3 он практически отсутствует.

По увеличению коэффициента трения ЭИЛ-покрытия на титановом сплаве ВТЗ-1 можно расположить в следующий ряд (рис. 5.46): ВТЗ-1 (без покрытия) – ЦЛАБ-2(многосл.) – ЦЛАБ-2 – ЦЛАБ-3, из которого следует, что уменьшению величины f покрытий способствует введение в керамику металлического связующего. В качестве металлической связи обычно используют Fe(Ni)-Cr сплавы, которые при окислении образуют высокотемпературные шпинели, способствующие снижению трения. Наихудший результат получен для покрытия ЦЛАБ-3, по-видимому, за счёт присутствия карбида кремния, который играет роль абразива в продуктах износа, имеющих ограниченную возможность выхода из зоны контакта вследствие малой амплитуды относительного перемещения поверхностей.

Химическая составляющая изнашивания связана с трибоокислением поверхности. Она проявляется в образовании уносимых с поверхности окисленных продуктов износа. В стационарном режиме фреттинг-изнашивания за счёт трибоспекания окисленных продуктов износа на изношенной поверхности в зоне скольжения образуется полиоксидный слой толщиной от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Её состав практически совпадает с составом продуктов износа (табл. 5.7). Унос материала с поверхности и окисление продуктов износа определяют окислительный механизм изнашивания. Такая вторичная структура на поверхности трения уменьшает возможность схватывания поверхностей и снижает коэффициент трения.

Как показывает анализ микроструктуры и элементного состава изношенной поверхности, наряду с окислительным изнашиванием, присутствуют и другие виды износа. Встречаются элементы структуры изношенной поверхности комбинированного покрытия в виде бороздок от абразивного воздействия контртела и твёрдых частиц продуктов износа. По-видимому, наиболее абразивное воздействие оказывают частицы оксида алюминия (твёрдость – 20 ГПа).

Поле остаточных напряжений, вызванных гетерогенным строением приповерхностных слоёв и контактные напряжения при циклическом взаимодействии контртел приводят к формированию систем трещин, поперечных к направлению движения поверхностей, а в результате, к компоненте износа типа усталости.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что ведущими механизмами фреттинг-изнашивания для исследованной пары трения в условиях трения без смазки является комбинация трёх основных видов изнашивания – окислительного, абразивного и изнашивания по типу усталостного.

На начальном этапе ЭИЛ материалы ЦЛАБ-2 и ЦЛАБ-3 образуют на сплаве ВТЗ-1 структурно-неоднородные глобулярные покрытия с глобулами повышенной твёрдости высотой ~ 50 мкм, обогащёнными диборидом циркония (рис. 5.12; 5.13). Положительное влияние глобулярной структуры покрытия на износостойкость (рис. 5.47) может быть связано как с её дискретностью, так и с уменьшением площади фактического контакта и, как следствие, с повышением удельной нагрузки в зонах касания сопряжённых поверхностей. Это приводит к увеличению температуры в этих зонах, что инициирует процесс формирования полиоксидного слоя.

Локализацию фрикционного взаимодействия на поверхности глобул для покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТЗ-1 демонстрирует рис. 5.48, где показана поверхность образца после $5 \cdot 10^5$ циклов фреттинга с частично изношенными глобулами на дорожке трения.

Влияние физико-механических свойств основной компоненты полиоксидного слоя на износостойкость ZrV₂-содержащих ЭИЛ- и (ЭИЛ+ЛО)-покрытий на титановом сплаве в

условиях как АИ, так и ФК было определено из сопоставления состава этого слоя с величиной объёмного износа покрытий.

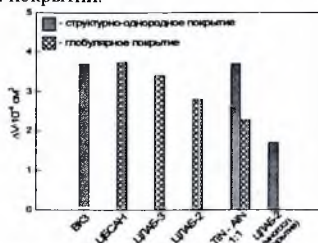


Рис. 5.47. Гистограмма износа ЭИЛ-покрытий на сплаве ВТ3-1 в условиях фреттинг-коррозии без смазки по схеме “покрытие-покрытие”

С использованием EDX и МРСА анализов было установлено, что изношенная поверхность ЭИЛ-покрытия представляет собой стеклоподобную боросиликатную фазу, упрочнённую диоксидом циркония, тогда как изношенная поверхность комбинированного покрытия – полиоксидный композит на основе оксидов титана с небольшой добавкой (~13 об. %) боросиликатной фазы.

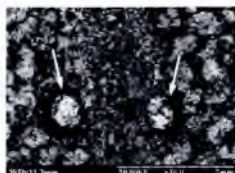


Рис. 5.48. Изношенная поверхность покрытия системы ЦЛАБ-2/ВТ1-0 ($P = 19,6$ МПа, $A = 87$ мкм, $N = 5 \cdot 10^5$ циклов) в режиме “Сопро” после испытания на ФК (стрелками указаны глобулы)

Более высокие твёрдость и температура плавления ($T_{пл}$) оксидов титана и циркония (6 и 12 ГПа, ~1800 °С и ~2700 °С, соответственно) по сравнению с боросиликатной фазой ($T_{разлагч} = 300-700$ °С) являются, по-видимому, причиной снижения величины износа и уменьшения скорости изнашивания ЭИЛ-комбинированного покрытия в сравнении с электроискровым.

В несколько раз большая износостойкость комбинированного покрытия ЦЛАБ-2 по сравнению с таковой электроискрового свидетельствует о том, что с точки зрения повышения износостойкости более эффективной является структура полиоксидного слоя комбинированного покрытия, а именно на основе ТОМ с боросиликатным связующим (рис. 5.49,б), где ТОМ ответственна за несущую способность полиоксидного слоя, а БСФ – за его антифрикционную составляющую.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что выбор фазовых составляющих материала легирующего электрода и способа нанесения покрытия должен предусматривать возможность образования в процессе трибоокисления на рабочей поверхности оксидов с прочной адгезионной связью с поверхностью покрытия [33] и повышенной термомеханической стабильностью для снижения скорости уноса полиоксидного слоя.

Результаты количественного Оже-анализа элементного состава и оценки на его основе фазового состава наноразмерных полиоксидных слоёв, формирующихся как в процессе АИ (табл. 5.4), так и ФК (табл. 5.9), приводят к следующему выводу. Трибоокисление поверхности ЭИЛ-покрытия приводит к формированию полиоксидного слоя на основе БСФ с упрочняющими включениями диоксида циркония, тогда как в случае комбинированного покрытия формируется полиоксидный слой на основе ТОМ с БСФ в качестве связующего. На основании проведённого анализа предложена схема структуры наноразмерного

полиоксидного слоя, формирующегося в процессах АИ и ФК на поверхности ZrB_2 -содержащих ЭИЛ- и (ЭИЛ+ЛО)-покрытий и в качестве твёрдой смазки в значительной мере определяющего трибологическое поведение покрытий.

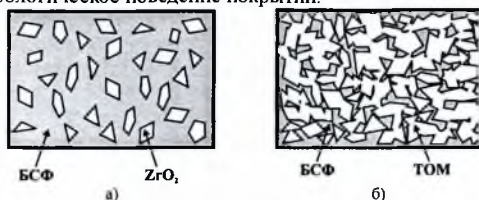


Рис. 5.49. Схематическое представление структуры наноразмерного полиоксидного слоя на поверхности ЭИЛ- (а) и комбинированного (б) покрытий

Концентрационные профили элементов на изношенной поверхности рассматриваемых покрытий в сочетании со структурой образующихся полиоксидных слоёв дают основание предположить, что в процессе трения именно наноразмерная область, непрерывно возобновляемая, переходит в продукты износа, которые в результате трибоспекания образуют полиоксидный слой микронного размера.

5.7. Особенности формирования многослойного ЭИЛ-покрытия и его стойкость к фреттинг-коррозии

В настоящее время конструирование керамических покрытий с необходимым уровнем свойств осуществляется путём управления структурными эффектами и выбором фазовых составляющих [34]. Совмещение высокой твёрдости и упругости достигается созданием систем с чередованием твёрдой и мягкой составляющих в виде как гетерогенных матричных, так и многослойных структур. При этом важна согласованность коэффициентов термического расширения (КТР) и прочность сцепления между слоями в покрытии и с материалом подложки. Этому требованию в значительной степени отвечает шероховатая поверхность электроискровых покрытий. Вместе с тем, сведения о кинетике электропереноса при послойном ЭИЛ, особенностях фазообразования и трибологического поведения многослойных ЭИЛ-покрытий в литературе отсутствуют.

Авторами изучались особенности электропереноса и фазообразования в процессе электроискрового нанесения многослойных ZrB_2 -содержащих ЭИЛ и лазерно-электроискровых покрытий на титановый сплав ВТ3-1, а также их трибологическое поведение в условиях фреттинг-коррозии без смазки.

Изучение контактного взаимодействия в исследуемых системах показало (табл. 5.10), что сплав НИАТ-5 образует нулевые контактные углы смачивания (θ) с Ni-Cr сплавом и Ti-сплавом, обеспечивая прочную связь покрытия с подложкой, но не смачивает керамику ЦЛАБ-2 ($\theta \approx 90^\circ$).

Таблица 5.10 Контактные углы смачивания (θ)

Система	θ , градусы
ВТ3-1 – НИАТ-5	0
Ni-16%Cr – НИАТ-5	0
ЦЛАБ-2 – НИАТ-5	~90
ЦЛАБ-2 – Ni-16%Cr	0

Поэтому для нанесения промежуточного керамического слоя покрытия использовали электродный материал ЦЛАБ-2 с Ni-Cr связкой для обеспечения адгезионного взаимодействия на межфазной границе между слоями. Ni-Cr сплав смачивает не только сталь НИАТ-5, но и керамику ЦЛАБ-2. Последнее подтверждается образованием широкой зоны

контактного взаимодействия в системе “ЦЛАБ-2 – сплав Ni-Cr (капля)” (рис. 5.50): наружная зона соответствует капле из Ni-Cr сплава, переходная зона образуется за счёт диффузионного массопереноса никеля и хрома в керамическую матрицу, а внутренняя зона – за счёт массопереноса хрома.

Схема нанесения многослойного покрытия на сплав ВТ3-1, получаемого последовательным чередованием легирующих электродов, представлена на рис. 5.51. Промежуточные керамические слои (2, 4) наносили с использованием в качестве легирующего электрода композиционной керамики на основе ZrB_2 (ЦЛАБ-2) с NiCr-связкой для усиления адгезионного взаимодействия на межфазной границе “металлический сплав – керамический слой”. Внутренний металлический слой из сплава НИАТ-5 (1), примыкающий к основе, хорошо смачивает титановый сплав и имеет близкий с титаном коэффициент термического расширения, обеспечивая прочную связь покрытия с подложкой. Наружный керамический слой покрытия (5), ответственный за износостойкость, получали электроискровым нанесением керамики ЦЛАБ-2 без металлического связующего. Чередование слоёв мягкой и твёрдой фаз, наряду с ростом толщины покрытия, повышает его демпфирующую способность и, соответственно, стойкость к циклическим нагрузкам, характерным для фреттинга.

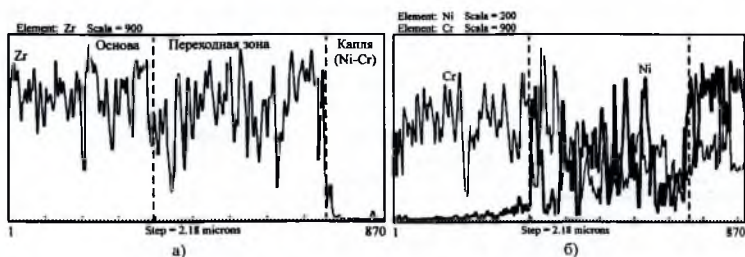


Рис. 5.50. Распределение Zr (а), Cr и Ni (б) по глубине зоны контактного взаимодействия в системе “ЦЛАБ-2 – NiCr-сплав (капля)”

Кинетика массопереноса в процессе формирования многослойного ЭИЛ-покрытия представлена на рис. 5.51. Удельное время ЭИЛ (t) было ограничено снижением скорости привеса катода за счёт формирования вторичной структуры на рабочей поверхности легирующего электрода. Достаточно высокая скорость привеса массы катода ($\sim 1,2 \cdot 10^{-4}$ см³/мин) практически во всём диапазоне t может свидетельствовать о прочности адгезионного взаимодействия НИАТ-5 как с подложкой, так и с керметом.

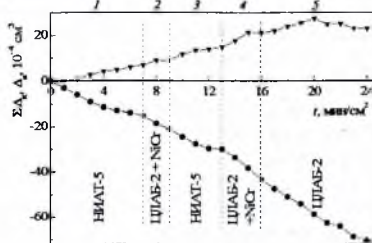


Рис. 5.51. Кинетика массопереноса и схема чередования слоёв при электроискровом нанесении многослойного покрытия на сплав ВТ3-1

Спектры микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) поперечного сечения многослойного покрытия (рис. 5.52), подтверждают образование на межфазной границе “сплав

НИАТ-5 – сплав ВТЗ-1” широкой диффузионной зоны из Si и Fe толщиной ~4 мкм, а также указывают на отсутствие перемешивания основных Fe- и Zr-содержащих фаз. В результате образуется многополосная структура покрытия, в которой керамические слои твёрдой фазы на основе ZrB_2 чередуются со слоями металлического сплава НИАТ-5 на основе твёрдого раствора Fe(Ni). При этом толщина каждого слоя составляет ~6-8 мкм, общая толщина покрытия ~33 мкм, что в 1,5-2 раза превышает толщину монослойного ЭИЛ-покрытия.

Обращает на себя внимание неоднородный по толщине покрытия массоперенос Ti и Fe (рис. 5.52): титан обогащает керамические ZrB_2 -содержащие слои и практически отсутствует в слоях металлического сплава Fe(Ni), тогда как железо, напротив, отсутствует в керамических слоях. Это может быть связано с разной интенсивностью химического взаимодействия титана/железа с компонентами слоя, критерием которого является растворимость Ti/Fe в основной фазе слоя. Существование твёрдого раствора в двойном бориде $(Zr,Ti)B_2$ с достаточно широкой областью растворимости титана (до 10 мол. %) [] и незначительная растворимость Ti в сплаве Fe(Ni), по-видимому, и есть причина наблюдаемого расслоения титана в многослойном ЭИЛ-покрытии. С этих позиций обеднение керамического слоя железом (рис. 5.52,б) можно объяснить низкой растворимостью Fe в твёрдом растворе боридной составляющей $(Zr,Ti)B_2$. Сам по себе твёрдый раствор $(Zr,Ti)B_2$ имеет микротвёрдость (42-44 ГПа) [37], значительно превышающую микротвёрдость диборида циркония (24-27 ГПа). Возможность такого увеличения твёрдости в керамических слоях в сочетании с многослойной структурой покрытия должны способствовать повышению его износостойкости по сравнению с монослойным покрытием. Достаточно равномерное распределение Si по толщине покрытия (рис. 5.52,б), вероятно, является результатом интенсивного взаимодействия кремния с металлами (Fe, Ni, Cr), входящими в состав керамических и металлических слоёв, с образованием соответствующих силицидов.

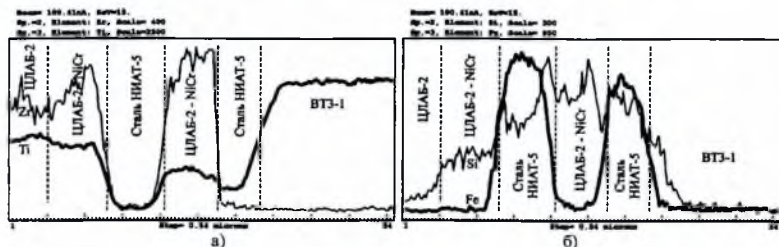


Рис. 5.52. МРСА поперечного сечения многослойного ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ-2 на сплаве ВТЗ-1 (промежуточный слой НИАТ-5): а) Zr, Ti, б) Fe, Si

Таким образом, в условиях ЭИЛ обнаруживается неравномерное распределение элементов массопереноса по толщине многослойного покрытия, свидетельствующее о влиянии химического взаимодействия этих элементов с основным компонентом слоя на его состав и, соответственно, на свойства. Чем интенсивнее такое взаимодействие в слое, тем вероятнее его обогащение элементом массопереноса.

Поскольку наружный слой покрытия значительно обогащён титаном вследствие его массопереноса из подложки и растворимости в ZrB_2 (рис. 5.52), то, учитывая окисление поверхности в процессе длительного многоэтапного нанесения покрытия, можно с большой вероятностью предположить наличие в наружном слое, наряду с легирующими компонентами, значительной доли сложных оксидов титана-циркония на основе оксидов титана. Аналогичная трансформация фазового состава поверхности происходит при лазерном оплавлении (ЛЮ) в Ag технической чистоты ЭИЛ-покрытия того же состава (ЦЛАБ-2) за счёт “конвективного” перемешивания легирующих компонентов с материалом основы (титаном). Такая трансформация приводит к тому, что в обоих случаях – как многослойного электроискрового

покрытия, так и многослойного комбинированного – величина износа уменьшается на ~40 % и ~70 %, соответственно, по сравнению с исходным ЭИЛ-покрытием (рис. 5.53). При этом ЛО способствует снижению как величины износа, так и скорости изнашивания.

Причиной увеличения износостойкости при переходе от однослойного ЭИЛ-покрытия к многослойному и комбинированному покрытиям является различие в составе полиоксидного слоя, формирующегося в процессе ФК на рабочих поверхностях покрытий в результате компактирования окисленных продуктов износа.

Таким образом, установлено, что на поверхности электроискровых и комбинированных ZrV_2 -содержащих покрытий на Ti-сплавах в условиях трибовоздействия АИ и ФК на воздухе без смазывающего материала формируется наноразмерный полиоксидный слой переменного по глубине состава по O, Ti, Zr и V. В случае ЭИЛ-покрытия его основу составляет стеклоподобная боросиликатная фаза (БСФ), упрочнённая диоксидом циркония, в случае (ЭИЛ+ЛО)-покрытия – тугоплавкая оксидная матрица (ТОМ) на основе оксидов Ti-Zr, в которой БСФ играет роль связующего. Полиоксидный слой на основе ТОМ с более высоким уровнем физико-механических свойств оксидных составляющих (H_n , $T_{пл}$) и большей прочностью сцепления с Ti основой по сравнению с БСФ обеспечивает большую износостойкость поверхности.

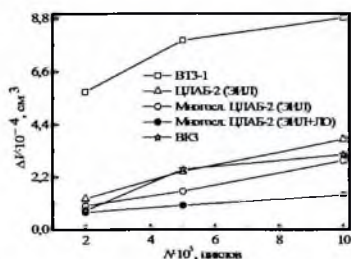


Рис. 5.53. Кинетические зависимости фреттинг-изнашивания многослойных покрытий в сопоставлении с однослойными ЭИЛ-покрытиями.

При ЛО ЭИЛ-покрытия вследствие трансформации фазового состава поверхности от хрупкого керамического слоя на основе ZrV_2 к пластичной матрице на основе Ti-сплава, модифицированного легирующими компонентами, происходит смена механизма АИ и ФК от хрупкого разрушения для ЭИЛ-покрытия к пластическому деформированию – для (ЭИЛ+ЛО). Для обоих видов трибовоздействия (АИ и ФК) при переходе от ЭИЛ- к (ЭИЛ+ЛО)-покрытию износостойкость повышается за счёт снижения потерь на хрупкое разрушение и трансформации фазового состава полиоксидного слоя.

Показано повышение стойкости ЭИЛ-покрытий к АИ с ростом не суммарного содержания твёрдых фаз, а с ростом в материале электрода/покрытия содержания ZrV_2 , ответственного за формирование боросиликатной фазы. Износостойкость к АИ возрастает также с ростом нагрузки для ЭИЛ-покрытия из материала ЦПАБ-3, отличающегося от ЦПАБ-2 (система ZrV_2 - $ZrSi_2$ - LaB_6) добавкой SiC, за счёт его трибоокисления с образованием SiO_2 и упрочнения боросиликатной фазы.

Установлено положительное влияние на износостойкость глобулообразования в структуре покрытия. Показано, что ведущими механизмами изнашивания ЭИЛ-покрытий является хрупкое разрушение и окислительный механизм, для (ЭИЛ+ЛО) – пластическое деформирование и окислительный механизм.

5.8. Рекомендации по практическому применению полученных результатов

Разработаны горячепрессованные композиционные материалы на основе ZrB_2 , которые можно рекомендовать в качестве легирующих электродов для получения эффективных износостойких ЭИЛ-покрытий. Разработанные ЭИЛ-покрытия из материала ЦЛАБ-2 (система $ZrB_2-ZrSi_2-LaB_6$) имеют твёрдость 17 ГПа, сопоставимую с твёрдостью ЭИЛ-покрытий из твёрдого сплава ВКЗ (~18 ГПа). В условиях ФК износостойкость комбинированных однослойного и многослойного ЭИЛ-покрытий возрастает, несмотря на снижение твёрдости.

Исследованиями в лаборатории испытаний НАУ износостойкости покрытий на основе ZrB_2 в условиях АИ и ФК по сравнению с ЭИЛ-покрытием из твёрдого сплава ВКЗ установлено: при стандартной нагрузке (44,1 Н) абразивная стойкость (ЭИЛ+ЛО)-покрытия из материала системы $ZrB_2-ZrSi_2-LaB_6$ (ЦЛАБ-2) в 1,3 раза выше; ЭИЛ-покрытия из материала системы $ZrB_2-ZrSi_2-LaB_6-SiC$ при повышенной нагрузке (84,2 Н) – на том же уровне, а (ЭИЛ+ЛО)-покрытия – в 5 раз выше; в условиях ФК без смазки ЭИЛ-покрытие из материала ЦЛАБ-2 обеспечивает такую же износостойкость, его лазерное оплавление – в 2,8 раза выше; износостойкость многослойного ЭИЛ-покрытия из материала ЦЛАБ-2 – в 1,7 раза выше, после его лазерного оплавления – в 3,3 раза выше.

Технология электронского нанесения многослойных покрытий из материала ЦЛАБ-2 рекомендована к внедрению в производство “ДП Авиакон” для поверхностного упрочнения и восстановления деталей. Получены также положительные результаты производственных испытаний на “ВРТП Укргазэнергосервис” технологий ЭИЛ и лазерно-ЭИЛ упрочнения титановых деталей при ремонте газотурбинных установок газоперекачивающих агрегатов. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет выдать рекомендации для применения ZrB_2 -содержащих ЭИЛ-покрытий на титановых сплавах.

На основе экспериментально установленной высокой износостойкости на воздухе разработанных ZrB_2 -содержащих ЭИЛ-, (ЭИЛ+ЛО)- и многослойных покрытий можно рекомендовать их применение вместо традиционных ЭИЛ-покрытий из всё более дефицитных вольфрамсодержащих твёрдых сплавов. В условиях АИ при стандартной нагрузке (44,1 Н) рекомендуется использовать (ЭИЛ+ЛО)-покрытие из материала ЦЛАБ-2 (система $ZrB_2-ZrSi_2-LaB_6$), при повышенной нагрузке (84,2 Н) – (ЭИЛ+ЛО)-покрытие из материала ЦЛАБ-3 (система $ZrB_2-ZrSi_2-LaB_6-SiC$). В случаях, когда требуется повышенная твёрдость поверхности комбинированного покрытия (~20 ГПа), лазерное оплавление следует проводить в режиме минимального оплавления, что обеспечивает максимальную концентрацию ZrB_2 в оплавленном слое.

В условиях ФК при давлении 20 МПа рекомендуется использовать многослойные и (ЭИЛ+ЛО)-покрытия из материала ЦЛАБ-2. В качестве контртел во избежание схватывания целесообразно применять одноимённые покрытия. Условия ФК с одноимённой парой трения реализуются, например, при работе бандажных полок на лопатках вентиляторов ГТД.

Выводы

1. На поверхности ЭИЛ и (ЭИЛ+ЛО) ZrB_2 -содержащих покрытий на Ti-сплавах в условиях АИ и ФК на воздухе формируется наноразмерный полиоксидный слой, на основе либо стеклоподобной боросиликатной фазы (БСФ) – в случае ЭИЛ, либо тугоплавкой оксидной матрицы (ТОМ) на основе оксидов Ti-Zr – в случае (ЭИЛ+ЛО)-покрытий. Варьированием состава материала электрода и способа нанесения покрытия можно управлять трибологическим поведением контакта.

2. В результате ЭИЛ-ЛО-покрытия вследствие структурно-фазовых превращений на поверхности происходит смена механизма АИ и ФК от хрупкого разрушения ЭИЛ-покрытия к пластическому деформированию – (ЭИЛ+ЛО). Для обоих видов трения это изменение приводит к

повышению износостойкости за счёт снижения потерь на хрупкое разрушение и трансформации фазового состава наноразмерного полиоксидного слоя.

3. Износостойкость коррелирует с содержанием фаз (ZrB_2 , SiC) в материале электрода/покрытии, упрочняющих полиоксидный поверхностный слой, и увеличивается при переходе от ЭИЛ-к (ЭИЛ+ЛО)-покрытию несмотря на снижение твёрдости (с 17 до ~9,5 ГПа), что в совокупности свидетельствует о доминирующем влиянии этого слоя на трибологическое поведение контакта.

4. Положительное влияние на стойкость к ФК оказывает глобулообразование в структуре покрытия. Показано, что ведущими механизмами изнашивания ЭИЛ-покрытий являются хрупкое разрушение и окислительный механизм, для (ЭИЛ+ЛО) – пластическое деформирование, окислительный механизм и усталостные процессы.

5. После ЛО ЭИЛ-покрытия сохраняется двухфазная структура сплава ВТ3-1 с измельчённым зерном и появляется наноструктурированная эвтектика.

6. Установлено, что высокая стойкость к ФК многослойного ЭИЛ-покрытия обусловлена, с одной стороны, прочным сцеплением его с основой, а, с другой – формированием наноразмерного полиоксидного слоя на основе оксидов титана за счёт его массопереноса из подложки к поверхности в процессе нанесения покрытия.

7. Технология электроискрового нанесения многослойных покрытий из материала ЦЛАБ-2 рекомендована в производство. Она, в частности, внедрена на предприятиях “ДП Авіакон” для поверхностного упрочнения и восстановления деталей, а также получены положительные результаты производственных испытаний на “ВРТП Укргазэнергосервіс” технологий ЭИЛ- и лазерно-ЭИЛ- упрочнения титановых деталей при ремонте газотурбинных установок газоперкачивающих агрегатов.

Литература к главе 5

1. Подчерняева И.А., Лавренко В.А., Березанская В.И., др. Формирование и свойства электроискровых покрытий на твёрдом сплаве ВК6 // Порошковая металлургия. 1994, № 11/12. С. 19-24.
2. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Лавренко В.А., др. Влияние электроискрового легирования твёрдого сплава на его стойкость к износу и коррозии // Порошковая металлургия. 1999, № 5/6. С. 42-47.
3. Ковальчук В.В., Юга А.И., Тимченко Р.Г., др. Исследование физико-химических и трибологических свойств гетерофазных материалов системы SiC-MeB2 // Порошковая металлургия. 1992, № 2. С. 95-100.
4. Григорьев О.Н., Мосина Т.В., Бродниковский Н.П. Горячепрессованные композиты системы TiN-AlN. Часть 1. Структура и свойства // Огнеупоры и техническая керамика 2001, №9. С. 32-36.
5. Панашенко В.М., Подчерняева И.А., Григорьев О.Н., др. Закономерности массопереноса и структурно-фазовых превращений при электроискровом легировании керамических материалов на основе AlN и ZrB₂ // Электрические контакты и электроды: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия» / ред. Минакова Р.В., др. Киев, 2006. С. 221-227.
6. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Лавренко В.А., др. Структура и свойства композиционных электроискровых, лазерных и магнетронных покрытий из материала AlN-TiB₂ // Порошковая металлургия. – 2001, № 9/10. С. 69-77.
7. Tanaka Y., Gur T.M., Kelly M. and oth. Properties of (Ti1-XAlX)N coatings for cutting tools prepared by the cathodic arc ion plating method // J. Vac. Sci. and Technol. A. 1992. Vol. 10, No. 4, Pt. 2. – P. 1749-1756.
8. Irisawa T., Morishige T., Kawachi H. Нанесение керамических покрытий на металлические подложки: МКИ. Заявка Японии № 2-4981. c23c26/10; Ishikawajima-harima heavy ind. Co. Ltd., Japan // Kokai Tokkyo Koho - № 88/155901. Заявл. 26.06.88; опубл. 9.01.90.
9. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Затоловский С.С., др. Структурообразование и массоперенос износостойких покрытий при электроискровом легировании Al-Si сплавов композиционной керамикой LaB₆-ZrB₂ // Сверхтвердые материалы. 2003, №6. С. 50-59.
10. Григорьев О.Н., Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., др. Жаро- и износостойкие материалы и покрытия на основе AlN-TiB₂ // Новые огнеупоры. 2004, № 7. С. 68-74.
11. Юречко Д.В., Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., др. Физико-химическая модель формирования износостойких покрытий на алюминиевых сплавах при электроискровом массопереносе композиционной керамики // Порошковая металлургия. 2006, № 1/2. С. 51-58.
12. Galinov I.V., R.B. Luban. Mass transfer trends during electrospark alloying // Surface and Coatings Technology. 1996. Vol. 79, No. 1-3. P. 9-18.
13. Parkansky N.R., Boxman L., Goldsmith S. Development and application of pulsed-air-arc deposition // Surface and Coatings Technology. 1993. Vol. 61, No 1-3 P. 268-273.
14. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. Киев: Техника, 1970. 396 с.
15. Кульков С. Н., Савченко Л.Н., Гнусов С.Ф. Особенности процессов изнашивания керамических и металлокерамических композитов в условиях высокоскоростного сухого скольжения по стали // Порошковая металлургия. 2009, № 1/2. С. 36-45.
16. Kajdas C. Importance of the triboemission process for tribochemical reaction // Tribology International. 2005. Vol. 38. P. 337-353.
17. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Ивашенко Р.К. Структура, текстура и механические свойства деформированных сплавов молибдена / ред. В.И.Трефилов. Киев: Наукова думка, 1983. 230 с.
18. Бенгус В.З., Табачникова Е.Д., Нащик В.Д., др. Низкотемпературная деформация и разрушение объёмного наноструктурного титана, полученного интенсивной пластической деформацией с помощью равноканального углового прессования // Физика низких температур. 2002. Т. 28, № 11. С. 1211-1226.
19. Бровер Г.И., Бровер А.В., Дьяченко Л.Д. Некоторые особенности структуры и свойств поверхностных слоев титана после лазерных закалки и легирования // Известия вузов. Цветная металлургия. 2005. №6. С. 51-56.
20. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов: Материалы семинара АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т неорган. химии / ред. К.Е. Новосибирск: Наука Сиб. отд-ние, 1979. 263 с.
21. Беркович И.И., Громаковский Д.Г. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения: учеб. для ВУЗов / ред. Д.Г.Громаковский. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2000. 268 с.

22. Giacchi J.V., Martinez R.A., Martinez M.R. and oth. Abrasion and impact properties of partially chilled gray iron // *Wear*. 2007. Vol. 262, No. 3. P. 282-291
23. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Исследования изнашивания металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 350-с
24. Хрущов М. М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. М.: Наука, 1970. 252 с.
25. Шалапко Ю. І. Еволюційна модель фрикційної взаємодії поверхневих шарів при фретингу // *Вісник двигунобудування*. 2006, № 1. С. 22-28
26. Yang Q., Senda T., Kotani N., and oth. Sliding wear behavior and tribofilm formation of ceramics at high temperatures // *Surface and coatings technology*. 2004. Vol. 184, N 2-3. P. 270-277.
27. Белов А.Ф., Бенедиктова Г.П., Висков А.С., др. Строение и свойства авиационных материалов: Учебник для вузов / ред. акад. А.Ф.Белова, д.т.н. В.В.Николенко. М.: Металлургия, 1989. 368 с.
28. Zhang Ke-min, Zou Jian-xin, Li Jun, and oth. Surface modification of TC4 Ti alloy by laser cladding with TiC+Ti powders // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20, No. 11. P. 2192-2197.
29. Jacobson S., Hogmark S. Surface modifications in tribological contacts // *Wear*. 2009. Vol. 266, N 3-4. P. 370-378.
30. Панин В. Е., Панин А.В. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле // *Физическая мезомеханика*. 2003 Т. 8, № 5. С. 7-15
31. Yang Q., Senda T., Kotani N., and oth. Sliding wear behavior and tribofilm formation of ceramics at high temperatures // *Surface and coatings technology*. 2004. Vol. 184, N 2-3. P. 270-277.
32. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Л., др. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
33. Ravikiran A., Subbanna G.R., Pramila B.N. Effect of interface layers formed during dry sliding of zirconia toughened alumina (ZTA) and monolithic alumina against steel // *Wear*. 1996. Vol. 192. P. 56-65.
34. Matthews A., Leyland A. Developments in vapour deposited ceramic coatings for tribological application // *Key Eng. Mat*. 2002. Vol. 206-213. P. 459-466.
35. Eckert T.E. Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. Ohio, USA: Wright-Patterson, Air Force Materials Laboratory: Rep. AFML-TR-65-2, Contract USAF 33(615)-1249. 1966. Part II. Ternary Systems. Volume XII. Ti-Zr-B System. Investigation of Pseudobinary Systems ZrB₂-NbB₂, ZrB₂-TaB₂, and HfB₂-NbB₂. P. 1-47.
36. Otani S., Aizawa T., Kieda N. Solid solution ranges of zirconium diboride with other refractory diborides: HfB₂, TiB₂, TaB₂, NbB₂, VB₂, CrB₂ // *Proc. ISBB2008: 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (Matsue, September 7-12, 2008)*. Matsue, 2008. P. 91.
37. Лященко А.Б., Падерно В.Н., Филиппов Б.В., др. Влияние модифицирования на прочность зёрен материала на основе додекаборида циркония // *Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы: Междунар. конф., 27-29 мая 2008 г.: Тезисы докл.* Киев: 2008. С. 114.
38. Лященко Б.А., Соловых Е.К., Мироненко В.И., др. Оптимизация технологии нанесения покрытий по критериям прочности и износостойкости. Киев: Институт проблем прочности им. Писаренко НАН Украины, 2010. 193 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получение, исследование и практическое использование титана и его сплавов показало, что он становится ведущим конструкционным материалом в наступившем ХХI веке, особенно в авиационном, космическом, судостроительном машиностроении, производстве химической и медицинской техники.

2. Однако титан и его сплавы имеют ряд недостатков (низкие характеристики при работе на трение и износ, склонность к контактному схватыванию и т.д.), что ограничивает его более широкое использование в технике.

3. Важнейшим направлением по повышению эффективности использования титана и его сплавов в промышленности является поверхностное упрочнение и легирование. Наука обладает многочисленными методами поверхностного легирования и упрочнения. Как показано д.т.н. Б.А. Ляшенко, другими исследователями под руководством Б.Р. и Н.И. Лазаренко, Г.В. Самсонова, наиболее эффективным методом поверхностного упрочнения титана, его сплавов, других токопроводящих материалов является, в подавляющем большинстве случаев, электронное легирование.

4. Однако использование метода ЭИЛ, одного из наукоёмких методов, требует тщательного исследования, выбора материалов электродов, определения режимов обработки, межэлектродных сред и использования основных выводов физических основ и "обобщений" метода ЭИЛ.

5. Показано, что ЭИЛ титана имеет свои особенности по сравнению с ЭИЛ других металлов. Титан имеет наименьшую эрозионную стойкость по сравнению с другими металлами IV-VI групп в связи с особенностями его электронного строения. При ЭИЛ титана некоторыми металлами, особенно группы железа, наблюдается схватывание электродов и снижение эффективности процесса. Этот эффект усиливается при использовании в качестве межэлектродной среды инертных газов и вакуума.

6. Приведённые в настоящей работе (главы 3-5) экспериментальные данные по ЭИЛ титана и его сплавов показывают перспективность использования ЭИЛ для повышения износостойкости, жаростойкости, коррозионной стойкости титана и его сплавов. При этом обосновано назначение тех или иных легирующих электродов (металлы, карбиды, бориды металлов IV-VI групп, а также графит), оптимальных режимов обработки, электродных сред.

7. Разработаны и получены новые электродные материалы для ЭИЛ титана и его сплавов: $\text{AlN-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$; TiN-AlN ; $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$; AlN-TiB_2 . Предложенные электродные материалы показали высокую эффективность при ЭИЛ титана и его сплавов.

8. Проведённые эксперименты показали необходимость дальнейших работ по ЭИЛ, по возможности получения аморфных изменённых поверхностных слоёв, наноструктурных покрытий, совершенствования установок для ЭИЛ, в том числе механизированных и автоматизированных, использование комбинированных покрытий.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Некоторые сведения о титане и его сплавах	7
1.1. Титан	7
1.2. Сырьевая база титана	10
1.3. Свойства титана	12
1.4. Титанаты	18
1.5. Титанирование	18
1.6. Титановые сплавы	19
1.7. Некоторые проблемы использования титана и его сплавов в качестве конструкционных материалов	37
1.7.1. Проблемы, связанные с физико-химической природой титана, его сплавов	37
1.7.2. Проблемы обработки деталей из титана и его сплавов	39
1.8. Некоторые примеры применения титана и его сплавов	46
Выводы	49
Литература к главе 1	50
Глава 2. Физические основы метода электроэрозионной обработки	51
2.1. Основные закономерности процесса ЭЭО	51
2.1.1. Действие единичных и многократных искровых импульсов	51
2.1.2. Общие закономерности и различие физико-химических процессов ЭЭО и ЭИЛ	57
2.1.3. Модель процесса ЭИЛ Б.Р. и Н.И. Лазаренко	59
2.2. Эрозия материала электродов	62
2.2.1. Общие положения	62
2.2.2. Модель механизма ЭЭО под действием импульсного разряда в жидкой диэлектрической среде	66
2.2.3. Теплофизические процессы в приповерхностных слоях электродов	67
2.2.4. Гидро- и газодинамические процессы	71
2.2.5. Термомеханические процессы в приповерхностных слоях электродов	72
2.2.6. Продукты электрической эрозии материалов электродов	74
2.3. Формирование вторичных структур в поверхностных слоях электродов	78
2.3.1. Общие положения	78
2.3.2. Массоперенос материала анода на катод	79
2.3.3. Влияние межэлектродной среды	83
2.3.4. Влияние термомеханического воздействия искрового разряда	84
2.4. Физико-химические основы и механизмы формирования и разрушения ИПС	85
2.4.1. Общие закономерности формирования приповерхностного слоя электродов	85
2.4.2. Основные схемы образования ИПС и эффект его упрочнения	87
2.4.3. Механизм формирования ИПС, предложенный Б.Р. и Н.И. Лазаренко	91
2.4.4. Механизм формирования ИПС, предложенный И.З. Могилевским	94
2.4.5. Механизм формирования ИПС, предложенный Л.С. Палатником	95
2.4.6. Механизм формирования ИПС, предложенный Н.К. Мицкевичем	96
2.4.7. Механизм эрозионно-хрупкого разрушения ИПС	98
2.5. Математическая модель определения температурного поля при ЭИЛ	101
2.5.1. Нелинейная модель температурного поля	101
2.5.2. Численные расчёты	107
2.5.3. Зона термического влияния на катоде	109
2.6. Обобщённая модель процесса формирования ИПС	112
2.6.1. Формирование ИПС	113
2.6.2. Формирование зон взаимной кристаллизации, диффузионной и термического влияния	120
2.7. "Обобщения" Б.Р. и Н.И. Лазаренко и некоторые комментарии к ним	124
2.8. Особенности ЭИЛ титана и общий подход к выбору электродных материалов, режимов ЭИЛ, межэлектродных сред	131
2.8.1. Основные положения по эффекту упрочнения и легирования при ЭИЛ	131
2.8.2. Эрозионная стойкость металлов при ЭИЛ тех же металлов, в том числе титановых, на воздухе и в аргоне	132
2.8.3. Особенности эрозии анода и переноса эродированного материала на катод при ЭИЛ	134

титаном и другими металлами	137
2.8.4. ЭИЛ титана в вакууме в сравнении с другими металлами	141
2.8.5. Влияние схватывания электродов на эрозию анода при ЭИЛ титаном и другими металлами	144
2.8.6. Принципы выбора и создания электродных материалов	147
2.8.7. ЭИЛ титана металлами V-VI групп и металлами группы железа	150
Выводы	152
Литература к главе 2	158
Глава 3. ЭИЛ титана и его сплавов металлами, интерметаллидами, графитом	158
3.1. ЭИЛ титана алюминием	158
3.1.1. ЭИЛ сплава ВТ9 алюминием	161
3.1.2. ЭИЛ сплава ВТ18 алюминием	167
3.1.3. ЭИЛ титана ВТ1 и сплавов ВТ5, ВТ3-1 алюминием	170
3.2. ЭИЛ титана никелем	170
3.2.1. ЭИЛ сплава ВТ18 никелем	176
3.2.2. Электрохимическое поведение титана после ЭИЛ никелем	178
3.2.3. Электрохимическая стойкость покрытия при ЭИЛ никелем	180
3.2.4. ЭИЛ сплава ВТ9 никелем	184
3.2.5. ЭИЛ сплавов ВТ5, ВТ3-1 никелем	185
3.3. ЭИЛ титана металлами Zr, Nb, Cr, W, Co, Fe, Pb, Ag, Pd, Pt	185
3.3.1. ЭИЛ сплава ВТ20 металлами Zr, Ta, Cr, Nb, Al	189
3.3.2. ЭИЛ сплавов ВТ1, ВТ3-1 металлами Zr, Al	191
3.3.3. Характеристика процесса трения сплава ОТ4 при ЭИЛ Co, Cr, Al, Ag, Ni	196
3.3.4. Коррозионное и электрохимическое поведение титана после ЭИЛ Pb, W, Fe, Co, Ni	199
3.3.5. ЭИЛ титана палладием	207
3.3.6. ЭИЛ титана платиной	212
3.4. ЭИЛ титана интерметаллидами NiAl, Ni ₃ Al, TiAl	212
3.4.1. ЭИЛ сплава ВТ9 NiAl, TiAl, Ni ₃ Al	214
3.4.2. ЭИЛ сплава ВТ18 TiAl, Ni ₃ Al	216
3.4.3. ЭИЛ сплавов ВТ1, ВТ3-1 Ni ₃ Al	217
3.5. ЭИЛ титана графитом	217
3.5.1. ЭИЛ сплава ВТ20 графитом	221
3.5.2. ЭИЛ титана ВТ1-0 и сплавов ВТ6, ВТ3-1, ВТ14, ВТ23, ОТ4, ВТ20 графитом	224
3.6. ЭИЛ титана с формированием многокомпонентных покрытий	228
Литература к главе 3	232
Глава 4. ЭИЛ титана и его сплавов карбидами, боридами и твёрдыми сплавами	232
4.1. ЭИЛ титана и его сплавов карбидами и боридами	232
4.1.1. ЭИЛ титана и его сплавов карбидами в различных межэлектродных средах	235
4.1.2. Закономерности эрозии карбидов и боридов при ЭИЛ титана, а также Nb	238
4.1.3. ЭИЛ титанового сплава ВТ3-1 карбидом вольфрама	243
4.1.4. Остаточные напряжения в ЛС при ЭИЛ титана карбидами WC и Mo ₂ C	245
4.1.5. Характеристики трения сплава ОТ4 при ЭИЛ тугоплавкими карбидами	248
4.2. ЭИЛ титана и его сплавов вольфрамсодержащими твёрдыми сплавами	248
4.2.1. ЭИЛ титанового сплава ВТ20 твёрдыми сплавами	252
4.2.2. ЭИЛ титанового сплава ВТ3-1 твёрдыми сплавами	258
4.2.3. Фазовый состав и структура ЛС титанового сплава ВТ3-1 после ЭИЛ твёрдым сплавом ВК8	262
4.2.4. ЭИЛ титановых сплавов ВТ9 и ВТ20 твёрдым сплавом Т15К6 с использованием металлов и графита для пассивации подложки и упрочнения	265
4.2.5. Структура и состав ЛС титановых сплавов после ЭИЛ твёрдыми сплавами Т15К6, ВК6М и металлами	268
Литература к главе 4	269
Глава 5. Разработка и исследование новых керамических электродных материалов для ЭИЛ керамики и титановых сплавов	269
5.1. Кинетика электропереноса при ЭИЛ в системах "керамика-керамика"	272
5.2. Формирование вторичной структуры на рабочей поверхности керамического электрода (обратный массоперенос)	279
5.3. Коррозионное поведение керамики и ЭИЛ-покрытий на основе ZrB ₂ в 3 % растворе	

NaCl	
5.4 Кинетика электропереноса и структурно-фазовые превращения при искровом и лазерно-электроискровом легировании Ti-сплава на основе ZrB ₂	282
5.4.1 Кинетика электропереноса	282
5.4.2 Особенности микро-, микроструктуры и фазовый состав ЭИЛ-покрытий	284
5.4.3 Микроструктура и фазовый состав лазерно-электроискровых покрытий	280
5.4.4 Микротвёрдость электроискровых и лазерно-электроискровых покрытий	282
5.5 Структурно-фазовые превращения на поверхности Ti-сплавов после ЭИЛ и лазерно-искровой обработки ZrB ₂ -керамикой	284
5.5.1 Формирование полиоксидного слоя на изношенных поверхностях, кинетика и механизм абразивного изнашивания покрытий на сплаве ВТ20	284
5.5.2 Микроструктурные изменения по глубине излома лазерно-ЭИЛ-покрытия после абразивного изнашивания	287
5.5.3 Формирование полиоксидного слоя на поверхности покрытий в процессе абразивного изнашивания	290
5.5.4 Кинетика и механизм абразивного изнашивания покрытий	293
5.5.5 Зависимость абразивной износостойкости покрытия от объёмного содержания ZrB ₂ в материале электрода	295
5.6 Формирование полиоксидного слоя на изношенных поверхностях, кинетика и механизм фреттинг-коррозии покрытий на сплаве ВТ3-1	297
5.6.1 Свойства поверхности покрытий после фреттинг-коррозии	297
5.6.2 Формирование полиоксидного слоя на поверхности покрытий в процессе фреттинг-коррозии	302
5.6.3 Кинетика и механизм фреттинг-коррозии покрытий	304
5.7 Особенности формирования многослойного покрытия и его стойкость к фреттинг-коррозии	308
5.8 Рекомендации по практическому применению полученных результатов	312
Выводы	312
Литература к главе 5	314
Заключение	316
Оглавление	317

Научное издание

*Верхотуров Анатолий Демьянович
Подчерняева Ирина Александровна
Панашенко Виктор Михайлович
Коневцов Леонид Алексеевич*

**ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ
МЕТАЛЛАМИ И КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

под редакцией член-корреспондента РАН А.А. Буренина

Оригинал-макет издания подготовлен в Федеральном государственном
учреждении науки Институте машиноведения и металлургии ДВО РАН
681005, г. Комсомольск-на-Амуре, ул. Металлургов, 1

Подписано к печати 20.10.2014 г.

Гарнитура «Таймс». Печать офсетная.

Формат 60x84/16. Усл. п. л. 18,6. Уч.-изд. л. 22,16. Тираж 520 экз.

Контракт № 0322100021114000017-0177273-01

Отпечатано в типографии ООО «Мегапринт»,
664023, г.Иркутск, ул. Лыткина, д. 84-8