

В.П. Лунева^{*}, А.Д. Верхотуров^{**}, А.В. Козырь^{*}, Т.В. Глабец^{***}, В.Н. Бруй^{**}

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ

^{}Благовещенский государственный педагогический университет*

ул. Ленина, 104, г. Благовещенск, 675000, Россия

*^{**}Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН*

ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия

*^{***}Дальневосточный военный институт*

ул. Ленина, 224, г. Благовещенск, 675000, Россия

Введение

Известно, что метод электроискрового легирования (ЭИЛ) металлических поверхностей успешно применяется для упрочнения деталей машин и механизмов [1]. При этом (легирующими материалами служат преимущественно твердые сплавы на основе WC [2], а также некоторые тугоплавкие металлы: хром и никель [3, 4]. Широкому использованию метода ЭИЛ препятствуют несплошность, шероховатость и пористость легированного слоя (ЛС). Это связано с тем, что ЭИЛ на воздухе происходит с окислением продуктов эрозии и хрупким разрушением ЛС.

Вызывает интерес использование в качестве легирующих элементов жаростойких сталей и сплавов, характеризующихся слабым взаимодействием с кислородом воздуха при высоких температурах, что позволит снизить образование хрупких оксидов в поверхностном слое (ПС) и улучшит его формирование. Такими свойствами обладают хромоникелевые стали и сплавы. В то же время они образуют неограниченно твердые растворы с материалом подложки, что также способствует формированию ЛС. Кроме того, поверхностный слой, сформированный этими электродами, может обладать коррозионной стойкостью. В литературе отсутствуют данные по ЭИЛ этими материалами.

Цель исследования – определение влияния физико-химических свойств и степени подверженности окислению при высоких температурах (до 1000⁰С) в воздушной среде хромоникелевых сплавов на свойства покрытий, сформированных методом ЭИЛ на стали 45.

Методика эксперимента

Катодом служила сталь 45 как наиболее распространенный конструкционный материал. В качестве легирующих элементов выбраны хромоникелевые стали 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 14Х17Н2, 20Х13 и 12ХН3А, а также сплав Х20Н80. Химический состав исследуемых материалов представлен в табл. 1 и 2 и соответствует ГОСТам [5–7].

Чистые металлы хром, никель и твердый сплав ВК8 использовались для сравнения свойств уже применяемых покрытий со сформированными хромоникелевыми сталями и сплавом.

Электроискровое покрытие формировали на образцах цилиндрической формы с площадью рабочей поверхности 1 см² и высотой 10 мм. Рабочая поверхность подвергалась зачистке на шлифовальной бумаге ГОСТ 6456-82 до шероховатости 2,1 мкм. ЭИЛ осуществляли на установке IMES–01-2, разработанной и выполненной Институтом материаловедения ХНЦ ДВО РАН [8]. Легирование производилось на воздухе при энергии в импульсе $W = 0,512$ Дж и с частотой импульсов 400 Гц. Удельное время формирования покрытия составляло 1 мин/см².

Микротвердость поверхностного слоя измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 200 г. Время нагружения 5 с.

Металлографический анализ поперечного среза образцов проводили на микроскопе МИМ-10. Шероховатость поверхности измеряли на профилометре модели 283.

Кинетику процессов эрозии и формирования ЛС контролировали гравиметрически на аналитических весах АДВ-200М до и после легирования катода, на котором формируется покрытие, и анода, используемого для создания новой структуры ПС.

Таблица 1. Химический состав (в %) стали 45 (ГОСТ 1050-74) [9]

C	Si	Mn	Cr	S	P	Cu	Ni	As
			Не более					
0,42–0,50	0,17–0,37	0,50–0,80	0,25	0,04	0,03	0,25	0,25	0,08

Таблица 2. Химический состав (в %) материалов легирующих электродов (ГОСТ 4543-71) [7]

Легирующие материалы	C	Mn	Si	Ti	Cr	Ni	P	S	Cu
	Не более						Не более		
12X18H10T	0,12	2,00	0,80	5.C–0,80	17,0–19,0	9,00–11,0	0,035	0,020	0,30
08X22H6T	0,08	0,80	0,80	5.C–0,65	21,0–23,0	5,30–6,30	0,035	0,025	0,30
14X17H2	0,14	0,80	0,80	Н.б. 0,20	16,0–18,0	1,50–2,50	0,030	0,025	0,30
12XH3A	0,16	0,60	0,37	–	0,60–0,90	2,75–3,15	0,025	0,025	0,30
20X13	0,20	0,80	0,80	Н.б. 0,20	14,0	Не более 0,6	0,030	0,025	0,30
X20H80*	0,06	0,60	1,0–1,5	0,20	20,0–23,0	Остальное	0,020	0,015	–

*Содержание Fe в сплаве не более 1,0 %.

Для выявления закономерностей формирования ПС при ЭИЛ стали 45 хромоникелевыми сталями и никелевым сплавом проведены исследования кинетики массопереноса на катоде. Из временных зависимостей Δk и Δa и суммарных величин привеса катода $\sum_{t=1}^{15} \Delta k$ и эрозии анода $\sum_{t=1}^{15} \Delta a$ определили характеристики ЭИЛ, используемые для оценки основных параметров процесса: t_x – порог хрупкого разрушения ЛС (время достижения максимального значения m_k или первого отрицательного значения Δm_k); коэффициент переноса материала с анода на катод $K = \sum_{t=1}^{15} \Delta k / \sum_{t=1}^{15} \Delta a$.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра «ДРОН-3М» в CuK_α -излучении со скоростью съемки 2 град /мин.

Исследование окисляемости поверхностного слоя определяли по удельному изменению массы сформированных ЭИЛ покрытий при нагревании образцов до 1000⁰С на дериватографе Q-1000.

Все полученные результаты обработаны методами математической статистики.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Электроискровое легирование – неравновесный процесс, протекание которого зависит от природы легируемого и легирующего материала, а также от времени ЭИЛ, так как постепенно изменяется состояние анодного материала и модифицируется обрабатываемая поверхность.

На рис. 1 представлена зависимость удельного привеса катода и убыли анода от времени обработки. В классическом представлении процесса ЭИЛ t_x характеризует время начала хрупкого разрушения электроискрового покрытия вследствие образования вторичных структур (ВС) на электродах с последующим уменьшением массы образца. Их возникновение обусловлено характером взаимодействия материалов электродов и температурой перехода материала анода в хрупкое состояние.

Сравнительно высокие значения коэффициента массопереноса \bar{K} наблюдаются при легировании чистыми металлами – хромом и никелем, а также хромоникелевыми электродными материалами. При ЭИЛ этими материалами не обнаруживаются признаки начала хрупкого разрушения. Отсутствие t_x при ЭИЛ исследуемыми металлами, хромоникелевыми сталями и сплавом X20H80 объясняется высокотемпературными фазовыми превращениями электродных материалов с образованием неограниченно твердых растворов легирующих элементов Cr и Ni в α -железе из-за соответствия параметров кристаллических решеток и близких размеров атомов. Существенное влияние на формирование слоя оказывает характер взаимодействия подложки и наносимого материала, поскольку адгезия ПС и прочность сцепления определяются способностью элементов легирования растворяться в легируемом материале [10].



Рис. 1. Удельные изменения масс катодов из стали 45 и масс анодов при ЭИЛ хромоникелевыми сталями и сплавами, металлами Cr и Ni, твердым сплавом ВК8. 1 – X20H80(K); 2 – 12X18H10T(K); 3 – ВК8(K); 4 – Cr(K); 5 – Cr(A); 6 – ВК8(A); 7 – 12X18H10T (A); 8 – X20H80(A)

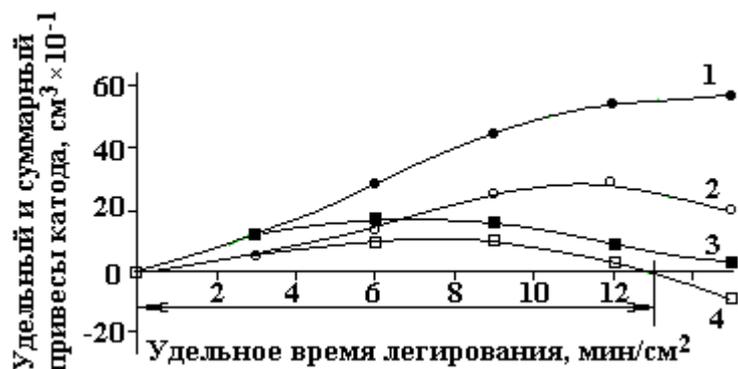


Рис. 2. Зависимость суммарного и удельного привесов катодов от времени легирования при ЭИЛ стали 45 сталью 12X18H10T и сплавом ВК8. 1 – 12X18H10T ($\Sigma\Delta k$); 2 – ВК8 ($\Sigma\Delta k$); 3 – 12X18H10T (Δk); 4 – ВК8 (Δk)

При ЭИЛ твердым сплавом ВК8 (рис. 2) наблюдается разрушение ЛС, или t_x . На величину t_x , лимитирующую формирование ПС, влияют компоненты твердого сплава, ограниченно растворимые в α -железе. ЭИЛ стали 45 сплавом ВК8 отличается минимальными значениями суммарного привеса катода $\Sigma\Delta k$ ($2,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$) и суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta a$ ($11,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$) по сравнению с этими показателями легирования другими электродными материалами (табл. 3). Средний коэффициент \bar{K} до t_x как характеристика массопереноса при ЭИЛ составляет 44%.

В связи с тем, что выбранные хромоникелевые электродные материалы и элементы, их составляющие, являются жаростойкими, представляется возможным рассмотреть полученные результаты кинетики массопереноса согласно критерию температур окалинообразования анодных материалов.

Таблица 3. Результаты металлографического анализа стали 45 после ЭИЛ ($E=0,512 \text{ Дж}$, $I=2,2 \text{ А}$)

Анод	$\Sigma\Delta a$, 10^{-4} , см^3	$\Sigma\Delta k$, 10^{-4} , см^3	\bar{K} , %	Толщина БС h , мкм	Микротвердость		Шероховатость R_a , мкм	Пористость δ , %	Сплошность θ , %
					$K_{упр}$	НV, МПа			
Катод – сталь 45									
20X13	90,2	56	62	35	4,1	8595	5,41	8,9	97,8
12X18H10T	92,0	58	63	35	2,38	5023	4,30	8,1	98,5
08X22H6T	60,0	45	75	32	2,7	5671	4,31	11,8	99,8
14X17H2	93,0	41,5	50	31,3	2,32	4769	4,82	11,7	97,8
12XН3А	83,8	27	32,2	23	1,8	3777	5,16	9,8	98,0
X20H80	208	159	76	42	2,62	5502	6,93	14,9	100
Ni	42,5	21	46	24	1,51	3161	2,76	11,6	99,7
Cr	56,0	22,7	40	21	3,7	7752	3,01	11,1	98,4
ВК8	11,5	2,2	19	32	3,8	8900	3,40	15,0	94,1

Под жаростойкими (окалиностойкими) сталями и сплавами понимают стали и сплавы, обладающие стойкостью против химического разрушения поверхности в газовых средах при температуре выше 550⁰С [7]. Процесс ЭИЛ сопровождается высокими (порядка 1000⁰С) температурами на поверхности легирующего электрода. Несмотря на распространенное мнение о незначительном влиянии природы анодных материалов на массоперенос при ЭИЛ, установлена связь между суммарным привесом катода, эрозией анода и температурой окалинообразования легирующего материала.

Окалиностойкость хромоникелевых сталей и сплавов обусловлена количественным содержанием в них хрома, так как хром очень стоек к газовой коррозии при высоких температурах [11]. При ЭИЛ стали 45 хромом во вторичной структуре анода, согласно результатам рентгенофазового анализа (табл. 4), образуются достаточно прочные оксиды Cr₂O₃. Но присутствие других элементов в сплаве приводит к снижению жаростойкости и, как следствие, к сравнительно невысоким значениям коэффициента массопереноса \bar{K} (40%).

Таблица 4. Результаты рентгенофазового анализа поверхности электродов после ЭИЛ стали 45 жаростойкими сталями, сплавами, чистыми металлами ($E=0,512Дж$, $I=2,2А$)

Материал легирующего электрода	Анод	Катод
20Х13	α -Fe; Cr ₃ C ₂ ; Cr ₂ O ₃ ; FeCr	α -Fe; Cr ₃ C ₂ ; Cr ₇ C ₃ ; Fe ₂ C; CrN
12Х18Н10Т	α -Fe; NiO; Cr; Fe ₂ O ₃	α -Fe; Cr ₇ C ₃ ; NiC
08Х22Н6Т	α -Fe; NiO; Cr ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃	α -Fe; Cr ₃ C ₂ ; FeCr
14Х17Н2	α -Fe; NiO; Cr ₂ O ₃ ; FeCr	α -Fe; Cr ₇ C ₃ ; FeCr
12ХН3А	α -Fe; NiO; Fe ₃ O ₄ ; Fe ₄ N	α -Fe; NiO; FeCr
Х20Н80	Ni; NiO; Cr ₂ O ₃ ; FeCr	α -Fe; Ni; NiC; Cr; Cr ₇ C ₃
Ni	α -Fe; Ni; NiO; Fe ₄ N	α -Fe; Ni; NiC; Fe ₂ C; Ni ₃ Fe
Cr	α -Fe; Cr; Cr ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃	α -Fe; Cr; (Cr, Fe) ₇ C ₃ ; CrN; Fe ₂ C
ВК8	α -Fe; W ₄ O ₁₁ ; WO ₃ ; CoO; Fe ₃ O ₄ ; Fe ₂ O ₃	α -Fe; W ₂ C; Fe ₃ W ₃ C; Co

Никель также обладает высокой жаростойкостью из-за прочного сцепления его оксидов с поверхностью металла [12, 13]. В [14] установлено, что окисление никеля и образование оксида NiO происходят при температурах выше 500⁰С и это вызвано прежде всего диффузией ионов никеля по границам зерен оксидов. Авторы [15, 16] отмечают, что с увеличением температуры образуемая крупнозернистая оксидная пленка никеля препятствует его дальнейшему окислению. И, как следствие, при ЭИЛ коэффициент массопереноса ($\bar{K} \approx 46\%$) более высокий по сравнению с хромом.

Механизм и скорость окисления хромоникелевых электродных материалов при ЭИЛ также зависят от содержания в них хрома, что согласуется с результатами, представленными в [12–16]. Из табл. 3 следует, что среди хромоникелевых сталей и сплавов самый низкий коэффициент массопереноса (32,2%) у стали 12ХН3А, что объясняется содержанием хрома менее его предельной растворимости в стабильном оксиде NiO. Образование оксидов NiO и Cr₂O₃, при температуре около 1000⁰С приводит к их взаимному растворению друг в друге, способствуя формированию вторичной структуры на аноде, что выражается в невысоких значениях суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta a$ (83,8·10⁻⁴см³) и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta k$ (28·10⁻⁴см³).

Начиная с некоторого соотношения Ni–Cr (2–17%) в стали 14Х17Н2, суммарные значения эрозии анода и привеса катода повышаются вследствие насыщения оксида NiO оксидом хрома и увеличения размера зерна. Однако при этом возможно образование избыточных нерастворимых частиц Cr₂O₃, препятствующих дальнейшему росту зерна и способствующих увеличению скорости окисления или образования вторичной структуры на поверхности анода по достижении температуры окалинообразования стали (800⁰С). Это подтверждает более высокое значение коэффициента массопереноса (55%).

Более высокая температура начала окалинообразования (850⁰С) стали 12Х18Н10Т позволяет сформировать слой с наибольшим привесом катода среди всех используемых жаростойких сталей. Такая концентрация хрома и никеля (Ni 10% – Cr 18%) в стали (аноде) позволяет им взаимно растворяться как с железом стали, в состав которой они входят, так и с железом материала подложки, на которую наносится покрытие. Это способствует более прочному сцеплению легированного слоя с основой. И, как результат, коэффициент массопереноса в этом случае составляет 75%.

Избыточное содержание хрома в стали 08X22H6T приводит к повышению температуры окалинообразования до 1000⁰С, снижению привеса катода и коэффициента массопереноса (63%). Вероятно, это может быть связано с образованием шпинелей при взаимодействии частиц Cr₂O₃ как с основным оксидом NiO, так и с FeO. С повышением температуры анода при ЭИЛ увеличивается количество пор и шпинелей, что приводит к образованию мелкозернистой структуры и увеличению скорости окисления на поверхности анода (образование вторичной структуры).

Максимальные значения суммарного привеса катода $\Sigma\Delta k$ ($159 \cdot 10^{-4}$ см³) и эрозии анода $\Sigma\Delta a$ ($208 \cdot 10^{-4}$ см³) достигнуты за 15 мин в случае ЭИЛ стали 45 хромоникелевым сплавом X20H80 с температурой окалинообразования 1200⁰С, что связано с высоким содержанием хрома и никеля (Cr 20% – Ni 80%) при незначительной доле железа (1%). Согласно данным, приведенным в [17] при 1200⁰С, минимальная скорость окисления в кислороде для хромоникелевых сплавов достигается при содержании 20% Cr.

Интересно отметить, что при легировании сталью 20X13 суммарные значения привеса катода и эрозии анода повышаются, хотя температура начала окалинообразования составляет 750⁰С. Согласно рентгенофазовому анализу (табл. 4), на поверхности анода образуются соединения Cr₂O₃ и FeCr, α -Fe. Вероятно, низкая температура окалинообразования объясняется присутствием большого количества железа в стали 20X13, которое снижает ее жаростойкость. В связи с этим в процессе ЭИЛ скорость окисления с образованием оксидной пленки Cr₂O₃ на поверхности анода замедляется, что способствует более продолжительному массопереносу с образованием вторичных структур на аноде и переносом их на катод.

Более низкие значения параметров формирования ЛС для жаростойких сталей, по сравнению с хромоникелевым сплавом, объясняются довольно большим содержанием α -железа во вторичной структуре материала легирующего электрода, которое способствует снижению жаростойкости.

Проведены термические испытания на воздухе образцов с покрытиями на дериватографе Q-1000 при температурах 20–1000⁰С. Окисляемость оценивали по удельному изменению массы образцов. Результаты представлены в табл. 5. В основном наблюдается корреляция между температурными значениями окалиноустойчивости легирующих электродов и окисляемостью сформированных ими покрытий. Исключения составили покрытия из сталей 14X17H2 и 08X22H6T. Возможно, это связано со сложной структурой сформированных покрытий за счет диффузии железа и углерода в поверхностный слой при ЭИЛ и образованием оксидных и карбидных фаз, шпинелей.

Однако окисляемость покрытий после высокотемпературного воздействия на них при ЭИЛ намного меньше окисляемости исходной стали 45 (табл. 5), что свидетельствует о защитных свойствах сформированных покрытий, кроме покрытия из стали 12ХН3А, удельное изменение массы которого больше стали 45. Учитывая показатели сплошности, пористости и шероховатости ЛС, сформированного сталью 12ХН3А, причина может заключаться в небольшом содержании Cr и Ni в материале легирующего электрода и, следовательно, в образовании на катоде при ЭИЛ недостаточного количества фаз, способных по сравнению с железом противостоять высокотемпературному окислению. Это согласуется с теорией А.А. Смирнова и Н.Д. Томашова о жаростойком легировании, в которой легирующий компонент и основной металл должны образовывать твердый раствор. Подтверждением данной теории также является отслоившееся покрытие из твердого сплава ВК8 со значением удельного изменения массы 27,4 г/м², рентгенофазовый анализ которого (табл. 4) не обнаруживает твердых растворов. Наибольшую стойкость к окислению проявляют покрытия на стали 45 хромом (5,1 г/м²), сплавом X20H80 (6,2 г/м²), сталью 12X18H10T (8,2 г/м²).

Таблица 5. Результаты высокотемпературного окисления стали 45 с электроискровыми покрытиями жаростойкими сталями, сплавами, чистыми металлами [г/м²]

Материал легирующего электрода	$\Delta m/S$, г/м ²	Материал легирующего электрода	$\Delta m/S$, г/м ²
Сталь 45*	83,8	12X18H10T	8,2
Ni	20,6	08X22H6T	15,6
Cr	5,1	14X17H2	16,2
ВК8**	27,4	12ХН3А	111,3
X20H80	6,2	20X13	10,4

* Образец из стали 45 без ЭИЛ. ** Покрытие отслоилось.

На условия формирования легированного слоя сплавом Х20Н80 также влияет высокое удельное электросопротивление сплава (1175 нОм·м). Нами установлена связь между суммарными привесом катода, эрозией анода и удельным электросопротивлением материалов легирующих электродов. В частности, прослеживается тенденция уменьшения этих величин для хромоникелевых сталей и сплава в следующем порядке: Х20Н80 – 12Х18Н10Т – 08Х22Н6Т – 14Х17Н2 – 12ХН3А.

Увеличение электросопротивления в этом ряду способствует быстрому разогреву анода и переносу эродированного материала с анода на катод в жидкой фазе, что способствует увеличению ЛС. Исключение составляет сталь 20Х13, где при самом низком удельном электросопротивлении (588 нОм·м) $\Sigma\Delta_a$ и $\Sigma\Delta_k$ составляют $90,2 \cdot 10^{-4}$ и $56 \cdot 10^{-4}$ см³ соответственно.

Более высокое значение электросопротивления твердого сплава ВК8 не обеспечивает ему высоких значений массопереноса при ЭИЛ. Вероятно, это объясняется природой взаимодействия составляющих элементов сплава (табл. 2) с подложкой (сталь 45) при высоких температурах. Содержание кобальта в сплаве – 8%, карбида вольфрама WC – 92% [18]. Быстрое окисление вольфрама происходит при температурах 800–1000⁰С с образованием летучих оксидов WO₃ на поверхности анода. Кроме того, ни вольфрам, ни карбид вольфрама не образуют с железом неограниченно твердых растворов. Кобальт образует с железом неограниченно твердые растворы. Однако на воздухе начинает окисляться при температуре 300⁰С, и с увеличением температуры скорость окисления возрастает.

Таким образом, наибольший коэффициент массопереноса при ЭИЛ отмечается в случае легирования жаростойкими сталями и сплавами, причем с повышением температуры окалинообразования используемых легирующих материалов \bar{K} увеличивается. В частности, наибольшее значение \bar{K} реализуется для хромоникелевого сплава Х20Н80 с наибольшей температурой окалинообразования 1200⁰С.

Для выявления фазового состава покрытий, сформированных электроискровым легированием, был проведен рентгенофазовый анализ с поверхности образцов.

Как видно из табл. 4, во всех покрытиях присутствуют карбиды и α -Fe, оксидов нет. Только в легированном слое, сформированном сталью 12ХН3А, обнаружен оксид никеля. В случае легирования чистыми металлами Cr и Ni и твердым сплавом ВК8 в покрытиях обнаружены чистые металлы. Нитриды зарегистрированы только в поверхностных слоях, сформированных хромом и хромистой сталью 20Х13, хотя нитриды всех переходных металлов при 500⁰С должны окисляться [19].

Большое количество высших и низших карбидов хрома и карбида никеля в измененном поверхностном слое на стали 45 свидетельствует о взаимодействии Cr и Ni в процессе ЭИЛ как с углеродом стали легирующего электрода, так и с углеродом материала подложки (сталь 45). Вероятно, максимальное содержание карбидных фаз в покрытиях при ЭИЛ будет соответствовать наибольшему содержанию углерода в материале легирующего электрода.

Для более подробного изучения характеристик и свойств сформированных покрытий проведены металлографические исследования образцов. Установлено, что покрытие состоит из поверхностного слоя, белого слоя и зоны термического влияния. При измерении толщины покрытия установлена четкая корреляция между коэффициентом массопереноса \bar{K} , суммарным привесом катода и толщиной покрытия для всех используемых материалов легирования (табл. 3). При уменьшении высоты сформированных покрытий используемые электродные материалы можно расположить в ряд: Х20Н80 – 12Х18Н10Т, 20Х13 – 08Х22Н6Т – 14Х17Н2 – 12ХН3А – Ni – Cr.

Исключением является твердый сплав ВК8, толщина покрытия при ЭИЛ которым достигает 32 мкм, причем наблюдаются порог хрупкого разрушения ($t_x=13$ мин) и дальнейшее разрушение сформированного покрытия, в то время как формирование поверхностного слоя на стали 45 хромоникелевыми сталями, сплавом и чистыми металлами продолжается.

Твердость упрочненных слоев, сформированных сталями 12Х18Н10Т и 14Х17Н2 выше твердости покрытий, сформированных сталью 08Х22Н6Т, никелем Ni и никелевым сплавом Х20Н80 (табл. 3). Особенно резко повышается твердость покрытия из хромистой стали 20Х13. Увеличение твердости образцов объясняется повышенным содержанием углерода в анодном материале, и, как результат – количественное преобладание карбидных фаз M_xC_x над твердым раствором в покрытии. Даже покрытие из Cr, которое превосходит по значению микротвердости покрытия из хромоникелевых сталей и сплава Х20Н80, уступает ЛС из 20Х13. Коэффициент упрочнения $K_{упр} = H_\mu^C / H_\mu^0$, где H_μ^C , H_μ^0 – микротвердость белого слоя и основы соответственно.

Металлографическими исследованиями поверхности катода после ЭИЛ обнаружены поры, включения или раковины круглой либо овальной формы в белом слое. Наибольшая пористость из-

менного поверхностного слоя отмечена в случае легирования стали 45 сплавом X20H80 (табл. 3), а также сталью 08X22H6T, несмотря на способность этих материалов в большей степени по сравнению с другими анодными материалами образовывать неограниченно твердые растворы с материалом подложки.

Известно, что порообразование является характерным свойством хромоникелевых сталей и сплавов с высоким содержанием легирующих элементов. Поры образуются вследствие быстрого охлаждения расплавленного раствора на поверхности катода при ЭИЛ. Однако отмечается высокая сплошность электроискрового покрытия из сплава X20H80 (100%) по сравнению с остальными покрытиями (табл. 5). Покрытие из стали 12X18H10T (табл. 3) обладает наименьшей пористостью БС и превосходит никелевые и хромистые покрытия, одновременно уступая сплаву X20H80 в сплошности легированного слоя (98,5%).

Одним из серьезных недостатков процесса ЭИЛ является сравнительно высокая шероховатость упрочненной поверхности, которая даже при мягких режимах легирования (0,2 Дж) составляет 12–25 мкм для Ni, Co, Cr, V и др. [10].

Возможность формирования легированного слоя (ЛС) со значениями микронеровностей, не превышающих 5,0 мкм, отмечена в случае легирования жаростойкими сталями, металлами Cr и Ni, а также сплавом ВК8. Сталь 20X13 создает измененный поверхностный слой с более высоким значением микронеровностей (5,4 мкм). Это можно объяснить тем, что в процессе ЭИЛ при высоких значениях энергии в импульсе на поверхности происходит образование большого количества высших Cr_3C_2 и низших Cr_7C_2 карбидов хрома, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (табл. 4), которые, вероятно, и определяют высокую шероховатость сформированного покрытия.

Наибольшее значение высоты микронеровностей электроискрового покрытия (6,7 мкм) из сплава X20H80 объясняется невысокой температурой плавления сплава (1400⁰С) и вскипанием в процессе ЭИЛ на поверхности катода образуемой более легкоплавкой фазы в результате воздействия высоких импульсных температур.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности использования жаростойких сталей и сплавов для формирования электроискровых покрытий на стали 45. Чем выше жаростойкость легирующего материала, тем лучше показатели сформированного легированного слоя.

Кроме металлографических исследований свойств сформированных ЭИЛ покрытий на стали 45, проведены термические испытания на воздухе образцов как с покрытиями, так и чистой стали 45 на дериватографе Q-1000 при температуре 20–1000⁰С. Окисляемость оценивалась по удельному изменению массы образцов. Результаты представлены в табл. 5. В основном наблюдается корреляция между температурными значениями окислительности легирующих электродов и окисляемостью полученных ими покрытий, за исключением покрытий из сталей 14X17H2 и 08X22H6T. Возможно, это связано со сложной структурой сформированных покрытий за счет диффузии железа и углерода в поверхностный слой при ЭИЛ и образованием оксидных и карбидных фаз, шпинелей. Однако окисляемость покрытий после высокотемпературного воздействия намного меньше окисляемости исходной стали 45 (табл. 5), что свидетельствует о защитных свойствах сформированных покрытий, кроме покрытия из стали 12ХН3А, удельное изменение массы которого больше стали 45. Так как показатели сплошности, пористости и шероховатости ЛС, сформированного сталью 12ХН3А, достаточно приемлемые, причина может заключаться в небольшом содержании Cr и Ni в материале легирующего электрода и, следовательно, при ЭИЛ в образовании на катоде недостаточного количества фаз по сравнению с железом, способных противостоять высокотемпературному окислению. Это согласуется с теорией А.А. Смирнова и Н.Д. Томашова о жаростойкости легирования, в которой легирующий компонент и основной металл должны образовывать твердый раствор. Подтверждением данной теории является отслоившееся покрытие из твердого сплава ВК8 со значением удельного изменения массы 27,4 г/м², рентгенофазовый анализ которого (табл. 4) не обнаруживает твердых растворов. Наибольшую стойкость к окислению проявляют покрытия на стали 45 из Cr (5,1 г/м²), сплава X20H80 (6,2 г/м²), стали 12X18H10T (8,2 г/м²).

Выводы

Показана возможность длительного формирования ЛС на стали 45 жаростойкими сталями и сплавами. Порог хрупкого разрушения t_x за 15 мин не достигнут, что является следствием высокой окислительности используемых анодных материалов.

Значения $\Sigma\Delta a$ и $\Sigma\Delta k$ зависят от: а) температуры окислительного образования жаростойких сталей и сплавов, что регламентируется количественным содержанием Cr и Ni в материале легирующего электрода; б) способности составляющих анодного материала (Cr и Ni) образовывать с металлом подложки неограниченно твердые растворы.

После ЭИЛ жаростойкими сталями и сплавами ИПС на стали 45 представлен карбидами, интерметаллидами, чистыми металлами, α -железом; исключена возможность образования хрупких оксидов. При этом твердость белого слоя выше твердости стали 45 в два и более раз.

Наиболее эффективно ЭИЛ сталью 12X18H10T и сплавом X20H80, так как массоперенос и толщина покрытия для них максимальны, однако ЛС, сформированный сплавом X20H80, характеризуется высокой пористостью.

Установлена корреляция между жаростойкостью легирующих металлов и окисляемостью сформированных этими металлами электроискровых покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В., Иванов В.И. и др. Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (Теория и практика) / МГУ им. Н.П. Огарева. Саранск, 2003.
2. Беспрозванных Л.В., Михайлов В.В., Соколов Ю.Д. и др. Износостойкость стали 07X16H6 с электроискровыми покрытиями в безокислительных газообразных средах // Электронная обработка материалов. 1985. № 2. С. 17–19.
3. Лазаренко Н.И. Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверхностей электрическими импульсами // Электроискровая обработка металлов. Вып.2. М., 1960. С. 26–66.
4. Ткаченко Ю.Г., Михайлов В.В., Гитлевич А.Е. и др. Трение и износ покрытий, полученных электроискровым легированием поверхности сплава титана переходными металлами // Электронная обработка материалов. 1976. № 2. С. 28–31.
5. Стурза Р.А., Романов А.М., Ненно В.Э. и др. Электрохимические и коррозионные свойства Ст. 45, легированной электроискровым способом // Электронная обработка материалов. 1986. № 4. С. 54–57.
6. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я. и др. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев, 1985.
7. Журавлев В.Н., Николаева О.И. Машиностроительные стали: Справочник. 4-е изд., перераб. и доп. М., 1992.
8. Николенко С.В., Коваленко С.В., Куценко В.С. и др. Устройство для электроискрового легирования. Патент № 2146581.
9. Марочник сталей и сплавов / В.Г. Сорокин, А.В. Волосникова, С.А. Вяткин и др. Под общ. ред. В.Г. Сорокина. М., 1989.
10. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток, 1995.
11. Коломьцев П.Т. Газовая коррозия и прочность никелевых сплавов. М., 1984.
12. Войтович Р.Ф. Окисление тугоплавких соединений. М., 1978.
13. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие сплавы. М., 1986.
14. Atricsen A., Taylor R.T., Goode P.D. Oxidation of Metals. 1979. V. 13. № 6. P. 519–543.
15. Stress Effects and the oxidation on Metals. Ed. Cathcart. N.-Y. Met. Soc. A.I.M.E., 1975.
16. Graham M.J., Caplan D., Cohem M. Journ. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № 7. P.883–887.
17. Stringer J., Whittle D.P. Revue international des Hautes Temp. Refractaires, 1977. T. 14. № 1. P. 6–20.
18. Справочник металлста. В 5-ти т. Т. 2 / Под ред. А.Г. Рахштадта и В.А. Брострема. М., 1976.
19. Сергеев А.Н. Тугоплавкие оксиды и их соединения в тонком слое. М., 1972.

Поступила 09.02.05

Summary

Chrome-nickel presence in a surface layer provides longer terms of carbonaceous steel details operation. The research results of conditions of 45 steel chrome-nickel electrospark coverings formation are presented in the article. It is determined, that the coverings heat resistance depends not only on the alloying mode, but also on the chrome-nickel ratio in anode materials. The thickness of pure metal coverings is less than in the researched alloys, as iron presence provides bigger covering adhesion due to the mutual solubility of anode and cathode materials. The solidity, porosity and roughness of the received electrospark coverings are investigated. The coverings phase composition and changes during electrospark alloying in the anode materials surface layer were determined with the X-ray structural method.