ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

# УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ

Том 15
2019
№ 10 (178)
октябрь

Издается с января 2005 г.

**Главный редактор**
д.т.н., проф.
Ю.В. ПАНФИЛОВ

**Председатель редакционного совета**
д.т.н., проф., заслуженный деятель науки и техники РФ
В.Ф. БЕЗЪЯЗЫЧНЫЙ

**Заместитель главного редактора**
д.ф.-м.н., проф.
В.Ю. ФОМИНСКИЙ

**Заместители председателя редакционного совета:**
д.т.н., проф.
В.Ю. БЛЮМЕНШТЕЙН
д.т.н., проф.
А.В. КИРИЧЕК
д.т.н., проф.
О.В. ЧУДИНА

**Редакционный совет:**
Ю.П. АНКУДИМОВ, к.т.н., доц.
В.П. БАЛКОВ, к.т.н.
В.М. БАШКОВ, к.т.н., доц.
А.И. БЕЛИКОВ, к.т.н., доц.
А.И. БОЛДЫРЕВ, д.т.н., проф.
С.Н. ГРИГОРЬЕВ, д.т.н., проф.
В.Е. ГРОМОВ, д.ф.-м.н., проф.
С.А. КЛИМЕНКО, д.т.н., проф.
Ю.Р. КОПЫЛОВ, д.т.н., проф.
Н.К. КРИОНИ, д.т.н., проф.
В.П. КУЗНЕЦОВ, д.т.н., проф.
В.А. ЛЕБЕДЕВ, к.т.н., проф.
В.В. ЛЮБИМОВ, д.т.н., проф.
Е.Д. МАКАРЕНКО
Б.Я. МОКРИЦКИЙ, д.т.н., проф.
Ф.И. ПАНТЕЛЕЕНКО, д.т.н., проф.
Х.М. РАХИМЯНОВ, д.т.н., проф.
Б.П. САУШКИН, д.т.н., проф.
В.В. СЛЕПЦОВ, д.т.н., проф.
В.П. СМОЛЕНЦЕВ, д.т.н., проф.
А.М. СМЫСЛОВ, д.т.н., проф.
Г.А. СУХОЧЕВ, д.т.н., проф.
В.П. ТАБАКОВ, д.т.н., проф.
В.А. ШУЛОВ, д.ф.-м.н., проф.
М.Л. ХЕЙФЕЦ, д.т.н., проф.

**Редакция:**
О.С. ЛУКАШЕНКО
А.В. ОРЛОВА
Е.А. СЕРИКОВА

Журнал распространяется по подписке, которую можно оформить в любом почтовом отделении (индекс по каталогу "Пресса России" **39269**) или в издательстве.
Тел.: (499) 269-52-98,
268-47-19.
E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

Журнал зарегистрирован в Роскомнадзоре.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-63956 от 09.12.2015 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ УПРОЧНЕНИЯ

**Астапов И.А., Ершова Т.Б., Власова Н.М., Кириченко Е.А., Кулик М.А.** Получение и исследование многофазных композиционных материалов на основе системы Ti—Al—SiC ..... 435

**Дьяконов А.А., Шадринов Н.В., Соколова М.Д., Федоров А.Л., Слепцова С.А., Охлопкова А.А.** Двухслойный композиционный материал на основе эластомера и сверхвысокомолекулярного полиэтилена ..... 438

**Макиенко В.М., Атеняев А.В., Лукьянчук А.В., Соколов П.В.** Разработка сварочно-наплавочных флюсов на основе минерального сырья Дальневосточного региона ..... 442

### МЕХАНИЧЕСКАЯ УПРОЧНЯЮЩАЯ ОБРАБОТКА

**Федонина С.О., Киричек А.В., Мокрицкий Б.Я., Еруков А.И.** Механическая обработка резанием деформационно упрочненных наплавленных высоколегированных сплавов ..... 448

### ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

**Бурков А.А., Пячин С.А., Крутикова В.О.** Формирование интерметаллидных покрытий электроискровым осаждением из гранул алюминия и титана ..... 451

**Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Субботин Е.П., Ярусова С.Б., Майоров В.Ю., Кульчин Ю.Н.** Получение пористых материалов на основе титана с использованием лазерной обработки поверхности ..... 456

**Иванов В.И., Коневцов Л.А., Аулов В.Ф.** Предпосылки использования рения в качестве анодного материала для электроискрового легирования ..... 461

**Ким В.А., Аунг Нгве Тэйн.** Комбинированное лазерно-электроискровое упрочнение ..... 467

**Леоненко Н.А.** Лазерные технологии в обработке минерального сырья ..... 470

**Пячин С.А., Бурков А.А., Власова Н.М., Кириченко Е.А., Кулик М.А.** Сравнение свойств электроискровых $Ti_3Al$—X-покрытий на титановых сплавах ..... 474

### ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

**Дворник М.И., Михайленко Е.А.** Изменение состава порошков твердого сплава при электроэрозионном диспергировании в насыпном слое ..... 478

**Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, публикуемых в журнале "Упрочняющие технологии и покрытия", допускаются со ссылкой на источник информации и только с разрешения редакции**

**Журнал входит в Перечень утвержденных ВАК РФ изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней по группам научных специальностей: 05.02.07 – Технология и оборудование механической и физико-технической обработки; 05.02.08 – Технология машиностроения; 05.05.03 – Колесные и гусеничные машины; 05.05.06 – Горные машины; 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов; 05.16.05 – Обработка металлов давлением; 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы, в базу данных Chemical Abstracts, в Russian Science Citation Index на платформе Web of Science**

**© Издательство "Инновационное машиностроение", "Упрочняющие технологии и покрытия", 2019**

THE MONTHLY SCIENTIFIC AND PRODUCTION JOURNAL

# STRENGTHENING TECHNOLOGIES AND COATINGS

Vol. 15
2019
№ 10 (178)
October

Since 2005, January

**Editor-in-Chief**
Dr. of Eng. Sci.
Yu.V. PANFILOV

**Chair of Editorial Council**
Dr. of Eng. Sci., The honoured worker of a science and technics of the RF
V.F. BEZYAZYCHNYI

**Editorial Assistant**
Dr. of Phys.-Math. Sci.
V.Yu. FOMINSKY

**Chairman Assistants:**
Dr. of Eng. Sci.
V.Yu. BLUMENSTEIN
Dr. of Eng. Sci.
A.V. KIRICHEK
Dr. of Eng. Sci.
O.V. CHUDINA

**Editorial council:**
Yu.P. ANKUDIMOV
V.P. BALKOV
V.M. BASHKOV
A.I. BELIKOV
A.I. BOLDYREV
S.N. GRIGORIEV
V.E. GROMOV
S.A. KLIMENKO
Yu.R. KOPYLOV
N.K. KRIONI
V.P. KUZNETSOV
V.A. LEBEDEV
V.V. LYUBIMOV
E.D. MAKARENKO
B.Ya. MOKRITSKY
F.I. PANTELEENKO
H.M. RAKHIMYANOV
B.P. SAUSHKIN
V.V. SLEPTSOV
V.P. SMOLENTSEV
A.M. SMYSLOV
G.A. SUKHOCHEV
V.P. TABAKOV
V.A. SHULOV
M.L. KHEIFETS

**Edition:**
O.S. LUKASHENKO
A.V. ORLOVA
E.A. SERIKOVA

Journal is spreaded on a subscription, which can be issued in any post office (index on the catalogue "Pressa Rossii" **39269**) or in publishing office.
Ph.: (499) 269-52-98, 268-47-19.
E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

Journal is registered by Roskomnadzor. The certificate of registration ПИ № ФС 77-63956. 09.12.2015

## CONTENTS

### GENERAL QUESTIONS OF STRENGTHENING

**Astapov I.A., Ershova T.B., Vlasova N.M., Kirichenko E.A., Kulik M.A.** Production and research of multiphase composite materials based on Ti—Al—SiC system ..... 435

**D'yakonov A.A., Shadrinov N.V., Sokolova M.D., Fedorov A.L., Sleptsova S.A., Okhlopkova A.A.** Double-layer composite material based on elastomer and ultrahigh molecular weight polyethylene ..... 438

**Makienko V.M., Atenyaev A.V., Luk'yanchuk A.V., Sokolov P.V.** Development of welding and hard-facing fluxes based on mineral raw material of Far East region ..... 442

### MECHANICAL STRENGTHENING PROCESSING

**Fedonina S.O., Kirichek A.V., Mokritsky B.Ya., Erukov A.I.** Mechanical machining of deformation-strengthened deposited high alloys ..... 448

### PROCESSING BY CONCENTRATED STREAMS OF ENERGY

**Burkov A.A., Pyachin S.A., Krutikova V.O.** Formation of intermetallic coatings by electrospark deposition from aluminum and titanium granules ..... 451

**Zhevtun I.G., Gordienko P.S., Subbotin E.P., Yarusova S.B., Mayorov V.Yu., Kul'chin Yu.N.** Producing of porous materials based on titanium using laser surface treatment ..... 456

**Ivanov V.I., Konevtsov L.A., Aulov V.F.** Prerequisites for using of rhenium as anode material for electrospark alloying ..... 461

**Kim V.A.**, **Aung Ngve Tain.** Combination of laser and electrospark hardening ..... 467

**Leonenko N.A.** Laser technologies in treatment of mineral raw materials ..... 470

**Pyachin S.A., Burkov A.A., Vlasova N.M., Kirichenko E.A., Kulik M.A.** Comparison of properties of electrospark $Ti_3Al$—X-coatings on titanium alloys ..... 474

### CHEMICAL, CHEMICO-THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSING

**Dvornik M.I., Mikhaylenko E.A.** Change in composition of hard alloy powders during electroerosion dispersion in bulk layer ..... 478

**Reprint is possible only with the reference to the journal "Strengthening technologies and coatings"**

**Journal is included in the List of the Highest Attestation Committee of Russian Federation (VAK RF) for publication of basic results of doctoral theses according to groups of science specialty: 05.02.07 – Technology and equipment of mechanical and physical-technique processing; 05.02.08 – Mechanical-engineering technology; 05.05.03 – Wheeled and crawler machines; 05.05.06 – Mining machines; 05.16.01 – Metal science and heat treatment of metals and alloys; 05.16.05 – Metal pressure treatment; 05.16.06 – Powder metallurgy and composite materials, Chemical Abstracts database, Russian Science Citation Index on Web of Science platform**

**© "Innovative mashinostroenie Publishers", "Strengthening Technologies and Coatings", 2019**

УДК 669.295.055

**И.А. Астапов, Т.Б. Ершова, Н.М. Власова, Е.А. Кириченко, М.А. Кулик**
*(Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, г. Хабаровск)*
*E-mail: immaterial_khv@mail.ru*

# Получение и исследование многофазных композиционных материалов на основе системы Ti—Al—SiC

*Из чистых порошков титана, алюминия и карбида кремния методом холодного прессования с последующим спеканием в вакуумной печи получены композиционные материалы на основе системы Ti—Al—SiC с различным исходным содержанием карбида кремния. Изучена микроструктура полученных сплавов. Измерены микротвердость и прочность при изгибе. Проанализирован процесс фазообразования рентгенофазовым методом. Показано, что структуре с наличием целевых MAX-фаз соответствует композит (3Ti—Al) + 15 % SiC, спеченный при 1400 °С. Данный материал состоит из двух фаз — $Ti_2AlC$ и $Ti_5Si_3C_x$, а также имеет относительно высокие показатели прочности и жаростойкости.*

***Ключевые слова:*** *композиционный материал, MAX-фаза, микротвердость, прочность при изгибе, микроструктура.*

*Composite materials based on the Ti—Al—SiC system with different initial contents of silicon carbide are obtained from pure powders of titanium, aluminum and silicon carbide by cold compaction and subsequent sintering in vacuum furnace. The microstructure of the obtained alloys is studied. Microhardness and bending strength are measured. Phase formation process is analyzed by X-ray phase method. It is shown that the structure with the target MAX-phases corresponds to composite (3Ti—Al) + 15 % SiC sintered at 1400 °C. This material consists of two phases — $Ti_2AlC$ and $Ti_5Si_3C_x$, and also corresponds to relatively high strength and heat-resistance.*

***Keywords:*** *composite material, MAX-phase, microhardness, benfing strength, microstructure.*

В настоящее время создание функциональных материалов и покрытий — важная научно-практическая задача. В качестве электродных материалов для электроискрового легирования могут использоваться композиты, полученные различными способами. Так, например, представляет интерес материал на основе MAX-фаз, которые отличаются уникальными свойствами. Композиты на основе этих фаз обладают низкой плотностью, ламинарным строением, высокой прочностью при изгибе, жаро- и коррозионной стойкостью, перспективны для применения MAX-фазы систем Ti—Al—C и Ti—Si—C [1].

Известно несколько методов получения таких соединений. Например, в работе [2] описан процесс синтеза фазы $Ti_3SiC_2$ в виде тонких слоев, полученных химическим осаждением из газовой фазы. Авторами работы [3] получено покрытие методом магнетронного распыления в вакууме. Для создания объемных образцов, содержащих MAX-фазы, используют метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который отличается высокой скоростью процесса и возможностью применения в качестве исходных компонентов оксидных соединений. В то же время данный способ не позволяет добиться высокой чистоты материала и отличается сложностью в контроле процесса.

Для синтеза MAX-фаз применимы методы горячего прессования, механического легирования, литья, плазменного спекания и др. Использование методов порошковой металлургии дает возможность регулировать соотношение фаз и структуру композитов за счет варьирования состава исходной шихты и режимов спекания. Данный способ отличается относительной простотой, при этом позволяет получить материалы, практически не содержащие примеси. В предыдущей работе авторами методом высокотемпературного спекания был синтезирован материал, содержащий MAX-фазу $Ti_2AlC$ [4].

В настоящей работе решена задача получения и исследования композиционных материалов на

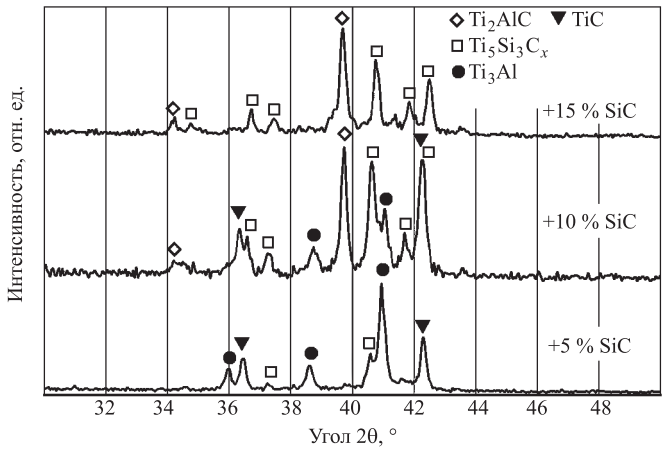



**Рис. 1. Дифрактограммы образцов с различным содержанием карбида кремния в исходной смеси, спеченных при температуре 1400 °С**

основе интерметаллида Ti—Al с различным содержанием в исходной смеси карбида кремния.

Для приготовления исходной смеси использовали порошок титана марки ПТОМ-1, порошок алюминия ПА-1 и порошок карбида кремния. Компоненты смешивали в соотношении Ti:Al = = 3:1 (что соответствует 84 % мас. Ti и 16 % мас. Al) с добавкой к этой смеси порошка SiC в количестве 5; 10 и 15 % мас. Далее смесь измельчали в планетарной мельнице РМ 400.

Образцы получали методом холодного прессования с последующим спеканием в вакуумной печи Carbolite STF при давлении $10^{-2}$ Па и температурах спекания 1300 и 1400 °С, продолжительность спекания 1 ч с последующим охлаждением в печи.

Анализ фазового состава проводили на дифрактометре ДРОН-7 ( Cu $K_\alpha$-излучение). Структуру исследовали с применением электронного микроскопа JEOL JCM-6000.

Показатели жаростойкости определяли на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter (воздух, равномерный нагрев до 1200 °С, выдержка 5 ч).

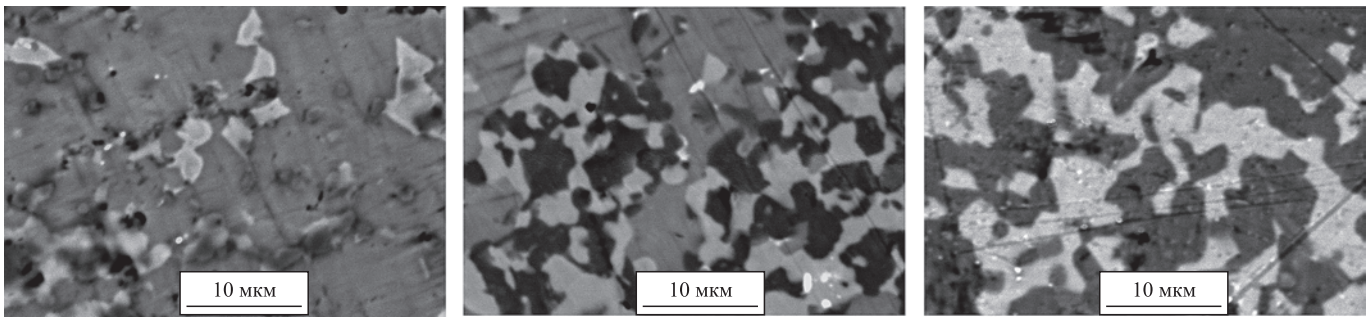
Микротвердость исследовали на микротвердомере ЛОМО ПМТ-3. Предел прочности при трехточечном поперечном изгибе изучали с помощью испытательного пресса ИП-250М (расстояние между опорами 14 мм).

Исследовали процессы фазообразования для всех трех составов (рис. 1). При температуре спекания 600...700 °С формируется интерметаллидная фаза $TiAl_3$. Дальнейшее спекание приводит к насыщению данного соединения атомами титана и образуется $Ti_3Al$. Этот алюминид титана является основным в структуре композита (3Ti:Al) + + 5 % SiC. Также, согласно реакции SiC + Ti → → TiC + Si, происходит формирование карбида титана, решетка которого является базой для кристаллизации карбосилицида титана.

Присутствие в составе спеченных материалов MAX-фазы $Ti_2AlC$ отмечено для образцов с исходным содержанием карбида кремния более 10 %. Композиционный материал (3Ti:Al) + 15 % SiC состоит только из двух фаз — $Ti_2AlC$ и $Ti_5Si_3C_x$.

Микроструктура композитов представлена на рис. 2. Относительно невысокое содержание карбида кремния в порошковой смеси обуславливает малое количество фазы $Ti_5Si_3C_x$ в структуре (светлые области на рис. 2). В образце (3Ti:Al) + + 10 % SiC в матрице $Ti_3Al$ отмечены двухфазные «островки», состоящие из $Ti_2AlC$ и $Ti_5Si_3C_x$. Увеличение относительного содержания карбида кремния в исходной шихте приводит к формированию равномерно распределенных в структуре композиционного материала двух MAX-фаз.

На показатели прочности исследуемых материалов, в первую очередь, должно влиять объемное содержание MAX-фаз, слоистое строение которых положительно сказывается на значениях сопротивления при поперечном изгибе. В целом данный тезис подтверждается для всех образцов




*а)* *б)* *в)*

**Рис. 2. РЭМ-изображения микроструктуры образцов, полученных спеканием:**
*а* — (3Ti:Al) + 5 % SiC; *б* — (3Ti:Al) + 10 % SiC; *в* — (3Ti:Al) + 15 % SiC

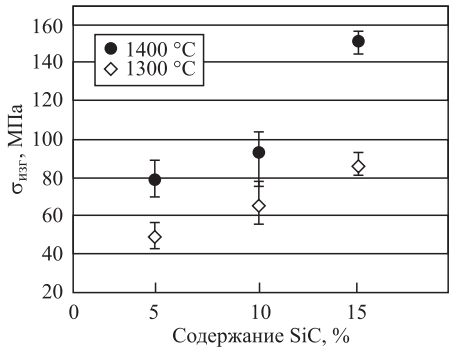



**Рис. 3. Предел прочности при изгибе полученных при различной температуре композитов**

**Значения микротвердости и жаростойкости для исследованных образцов**

| Образец | Микротвердость, ГПа | Жаростойкость, привес массы, % |
|---|---|---|
| (3Ti:Al) + 15 % SiC | $5,7^{+1,5}_{-1,7}$ | 13,6 |
| (3Ti:Al) + 10 % SiC | $10,1^{+2,6}_{-3,1}$ | 16,2 |
| (3Ti:Al) + 5 % SiC | $5,6^{+1,4}_{-1,3}$ | 25,5 |

(рис. 3). Так, образец с минимальным содержанием $Ti_5Si_3C_x$ и отсутствием $Ti_2AlC$ при температуре спекания 1300 °С менее прочный. Повышение температуры синтеза приводит к росту прочности. При этом для образца (3Ti:Al) + 15 % SiC значения прочности максимальны и сопоставимы с таковыми для монофазных материалов из MAX-фазы.

Микротвердость измеряли для отдельных зерен в спеченных образцах. На микротвердость в основном влияет относительное содержание конкретных фаз в месте индентирования.

Относительно высокое содержание карбида титана в образце (3Ti:Al) + 10 % SiC способствует росту микротвердости. Композит, состоящий только из двух MAX-фаз, легче поддается механической обработке. Также увеличение в структуре композита доли $Ti_5Si_3C_x$ и $Ti_2AlC$ приводит к повышению относительной стойкости к высокотемпературному окислению — у образца (3Ti:Al) + + 15 % SiC данный показатель лучше аналогичного для (3Ti:Al) + 5 % SiC в 2 раза (см. таблицу).

Предварительные исследования показали, что композиционные материалы с различным содержанием SiC после спекания можно подвергать измельчению в течение 30...40 мин для получения мелкодисперсного порошка с сохранением фазового состава.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Сметкин А.А., Майорова Ю.К.** Свойства материалов на основе MAX-фаз (обзор) // Вестник ПНИПУ. 2015. Т. 17. № 4. С. 120—138.
2. **Fakih H., Jacques S., Dezellus O. et al.** Phase Equilibria and Reactive Chemical Vapor Deposition (RCVD) of $Ti_3SiC_2$ // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2008. Vol. 29. No. 3. P. 239—246.
3. **Tang C., Klimenkov M., Jaentsch U. et al.** Synthesis and characteri-zation of $Ti_2AlC$ coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 309. P. 445—455.
4. **Теслина М.А., Ершова Т.Б., Власова Н.М., Астапов И.А.** Получение MAX-фазы системы Ti—Al—C методом порошковой металлургии // Перспективные материалы. 2016. № 3. С. 75—80.

УДК 621.763

[1]А.А. Дьяконов, [1, 2]Н.В. Шадринов, [2]М.Д. Соколова,
[1, 2]А.Л. Федоров, [1]С.А. Слепцова, [1, 2]А.А. Охлопкова
*([1]Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, г. Якутск,
[2]Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск)*
*E-mail: afonya71185@mail.ru*

# Двухслойный композиционный материал на основе эластомера и сверхвысокомолекулярного полиэтилена*

*Представлены результаты исследования влияния дифенилгуанидина на адгезионное взаимодействие сверхвысокомолекулярного полиэтилена с эластомерами на основе бутадиен-нитрильного, бутадиен-стирольного и изопренового каучуков. Показано, что введение дифенилгаунидина в эластомерную смесь приводит к образованию сульфидных связей между макромолекулами сверхвысокомолекулярного полиэтилена и каучуков, что приводит к повышению прочности адгезионного взаимодействия между ними в 1,5...3,0 раза. Структурное исследование межфазной границы сверхвысокомолекулярного полиэтилена с эластомерами методом растровой электронной микроскопии показало, что применение дифенилгуанидина приводит к трансформации надмолекулярной структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена в мелкосферолитную.*

***Ключевые слова:*** *двухслойный материал, эластомер, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, адгезия, бутадиен-нитрильный каучук, бутадиен-стирольный каучук, изопреновый каучук, дифенилгуанидин.*

*The results of adhesion interaction between ultrahigh molecular weight polyethylene and elastomers based on various rubbers are presented. The dependence of the strength of the adhesive interaction between materials on the content of diphenylguanidine in elastomer mixture is shown. It is found that the strength of the adhesion interaction of rubbers materials contain diphenylguanidineexceeds the cohesive strength of the elastomer. The breaking occurs along the rubber. The research of supramolecular structure of ultrahigh molecular weight polyethylene near the interfacial boundary by scanning electron microscope showed that ultrahigh molecular weight polyethylene has fine-grained structure at the presence of diphenylguanidine.*

***Keywords:*** *double-layered material, elastomer, ultrahigh molecular weight polyethylene, adhesion, butadiene-nitrile rubber, butadiene-styrene rubber, isoprene rubber, diphenylguanidine.*

## Введение

Несмотря на большое разнообразие полимерных композитных материалов, обладающих уникальными свойствами, по-прежнему остается актуальной задача изготовления новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Одним из способов повышения эксплуатационных свойств является создание защитного покрытия из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) на основе эластомера (рис. 1). Надежность такого материала зависит от прочности адгезионного взаимодействия между эластомером и СВМПЭ, на которое оказывают влияние отдельные компоненты резиновой смеси.

**Цель работы** — исследование влияния дифенилгуанидиана (ДФГ) на адгезионное взаимодействие между СВМПЭ и эластомерами на основе бутадиен-нитрильного (БНКС-18), изопренового (СКИ-3) и бутадиен-стирольного (СКС-30) каучуков.

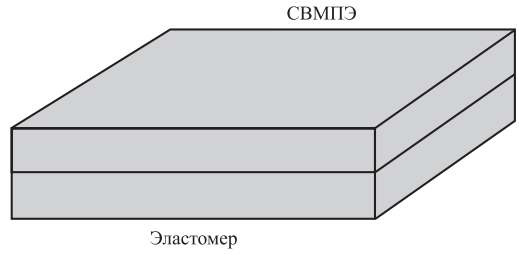



**Рис. 1 . Двухслойный композиционный материал на основе эластомера и СВМПЭ**

## Материалы и методы исследования

Исследовали резиновые смеси на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 следующего состава, мас. ч: каучук — 100,0; ТУ N774 — 50,0; сера — 2,0; ускоритель вулканизации (каптакс) — 1,5; активаторы: ZnO — 5,0 и стеариновая кислота — 2,0.

В качестве материала для второго слоя использовали СВМПЭ марки GUR-4113 с молекулярной мас-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания МОН РФ № 11.1557/4.6, № 11.7221.2017/6.7 и Госзадания 0377-2018-0001.

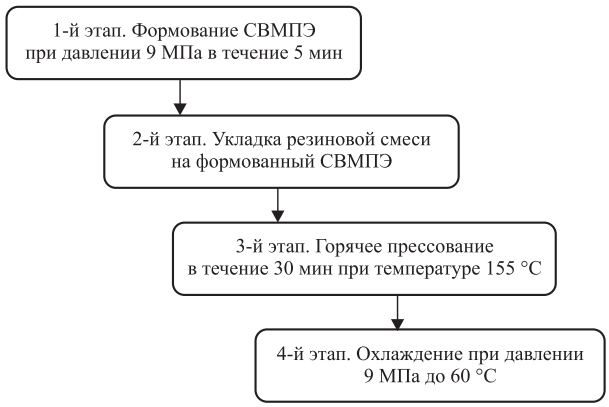



**Рис. 2. Технологическая схема изготовления двухслойных композиционных образцов**

сой $3{,}9 \cdot 10^6$ г/моль и плотностью 0,93 г/см$^3$. СВМПЭ имеет высокие прочностные свойства, агрессивостойкость, износостойкость и применяется в широком температурном диапазоне от +80 до −180 °С.

Технология изготовления двухслойного композиционного материала осуществляется в четыре этапа [1]. Совмещение эластомеров с СВМПЭ становится возможным благодаря одинаковому температурному диапазону переработки и методу изготовления — горячее прессование [2, 3]. Технологическая схема изготовления приведена на рис. 2.

Прочность адгезионного взаимодействия между резиной и СВМПЭ исследовали методом расслаивания на разрывной машине Autograph AGS-J (Shimadzu, Япония). Исследование адгезии между эластомером и СВМПЭ проводили при температуре 23 °С со скоростью движения подвижных захватов 50 мм/мин.

Методом ИК-спектроскопии изучали межфазную границу взаимодействия между эластомерами и СВМПЭ. Исследование проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR (Varian, США). ИК-спектры получали с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне 800...4000 см$^{-1}$.

Надмолекулярную структуру в области межфазной границы между эластомерами и СВМПЭ изучали на низкотемпературных сколах с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7800F (Jeol, Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1 кВ.

## Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 3 приведены диаграммы зависимости адгезионного взаимодействия резин на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 с СВМПЭ от концентрации ДФГ (0,1; 0,2 и 0,3 мас. ч.).

С повышением концентрации ДФГ в резиновой смеси происходит увеличение адгезии между каучуками и СВМПЭ. При введении 0,1...0,2 мас. ч. ДФГ расслоение образцов СКС-30 и БНКС-18 от СВМПЭ происходит комбинированно, т.е. отслоение происходит частично по резине и частично по границе между материалами. При введении 0,3 мас. ч. ДФГ расслоение происходит по резине, что свидетельствует о том, что адгезия превышает когезионную прочность материала. Расслоение СВМПЭ от резины на основе СКИ-3 происходит комбинированно при введении 0,1 мас. ч. ДФГ. С увеличением содержания ДФГ в составе СКИ-3 расслоение происходит по резине.

Повышение адгезионного взаимодействия между резиной и СВМПЭ при введении ДФГ в эластомерную смесь объясняется тем, что в процессе вулканизации ДФГ вступает в реакцию с элементарной серой, которая присутствует в составе резиновой смеси, и раскрывает восьмичленный серный цикл по ионному механизму.

Возможно высокореакционноспособное разорванное серное кольцо вступает в реакцию с макромолекулами каучука и СВМПЭ. Таким образом, в процессе совместной вулканизации разорванный серный цикл образует сульфидные связи с макромолекулами каучука с одной стороны и СВМПЭ — с другой. Увеличение концентрации ДФГ приводит к повышению количества сульфидных соединений, что отражается на увеличении прочности адгезионного соединения. Схематическое изображение образования серных связей между макромолекулами каучука и СВМПЭ представлено на рис. 4.

Образование сульфидных связей между эластомером и СВМПЭ было подтверждено методом ИК-спектроскопии (рис. 5). Для сравнения приведены спектры резины — СВМПЭ, резины — СВМПЭ — ДФГ. На ИК-спектрах видно, что в зоне межфазной границы у образцов

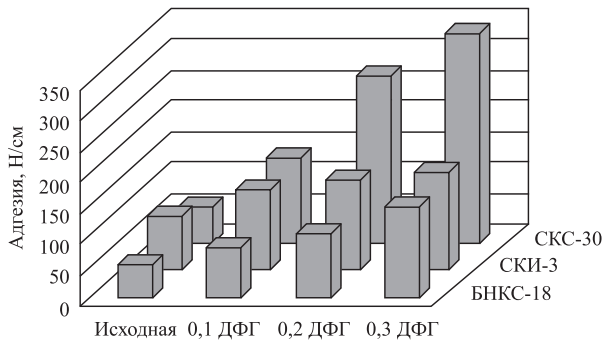



**Рис. 3. Влияние концентрации ДФГ на адгезионное взаимодействие между СВМПЭ и резиной на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30**

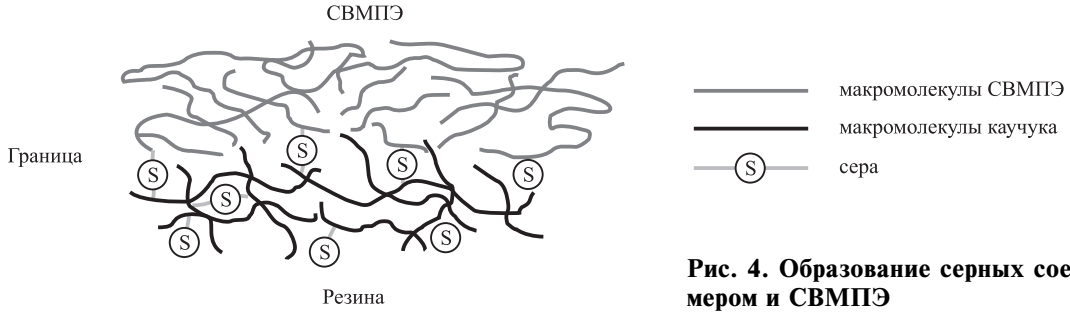
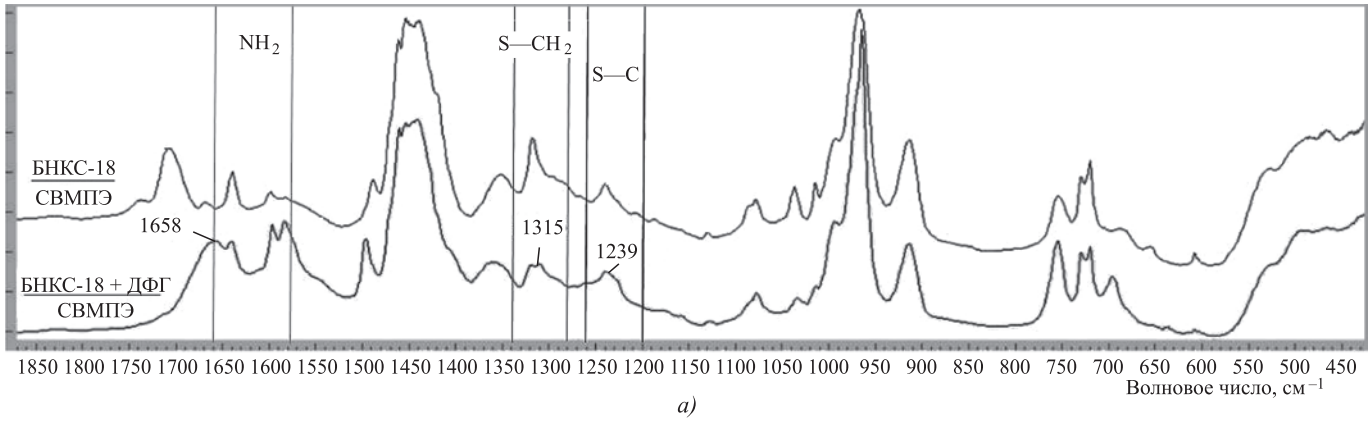
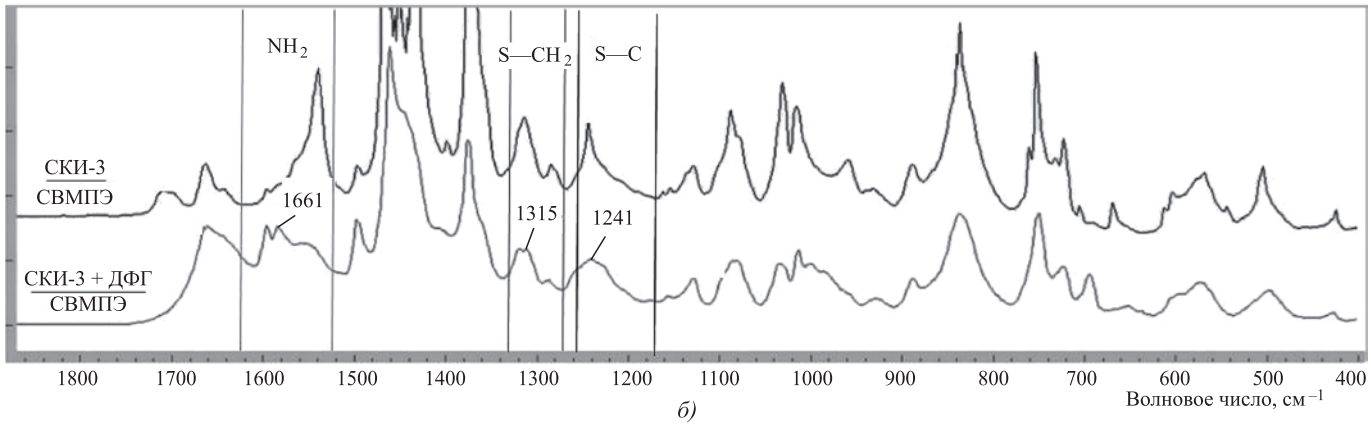


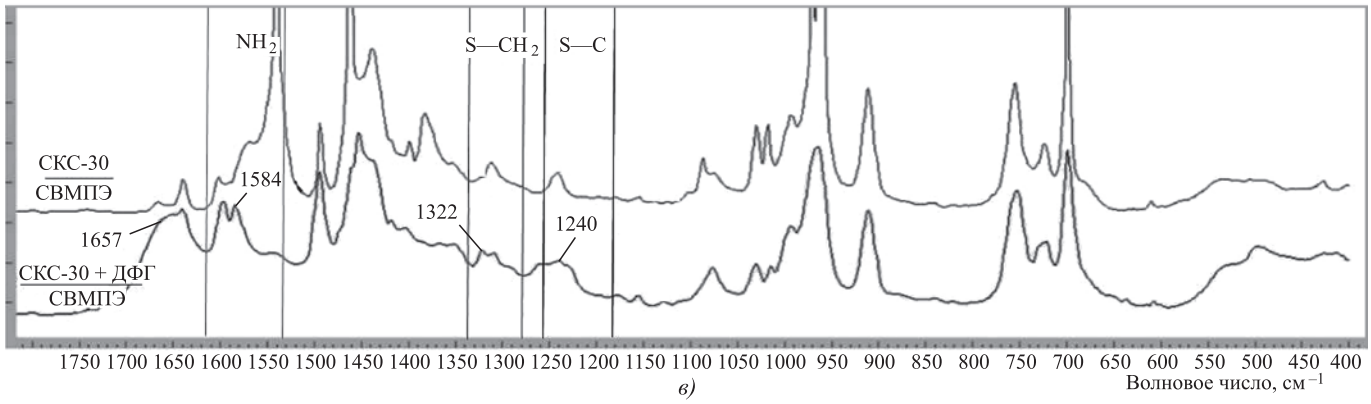

**Рис. 4. Образование серных соединений между эластомером и СВМПЭ**




*а)*




*б)*




*в)*

**Рис. 5. ИК-спектры образцов резин и межфазной границы между СВМПЭ и эластомерами:**
*а* — СВМПЭ/БНКС-18 + ДФГ и СВМПЭ/БНКС-18; *б* — СВМПЭ/СКИ-3 + ДФГ и СВМПЭ/СКИ-3; *в* — СВМПЭ/СКС-30 + ДФГ и СВМПЭ/СКС-30

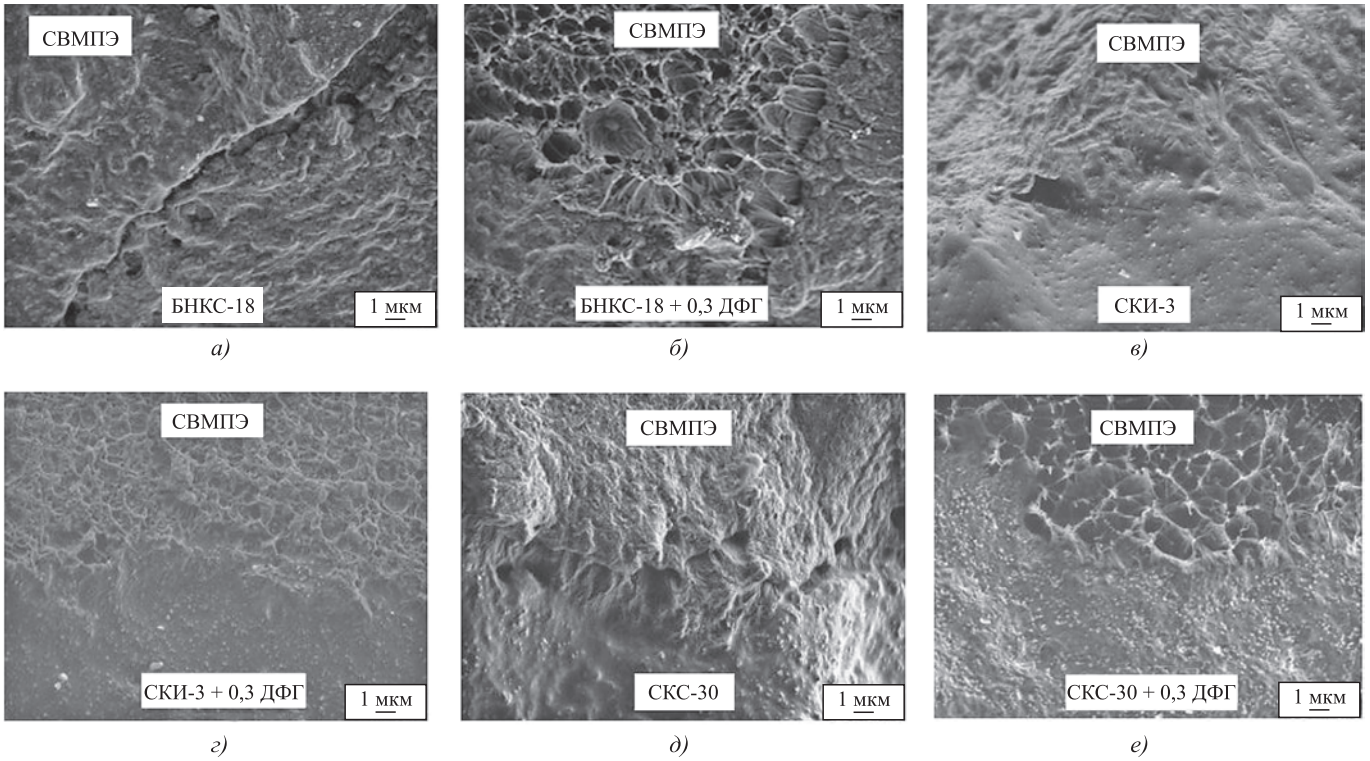



**Рис. 6. Переходный слой СВМПЭ с эластомерами:**
*а* — БНКС-18; *б* — БНКС-18 + 0 ,3 мас. ч. ДФГ; *в* — СКИ-3; *г* — СКИ-3 + 0 ,3 мас. ч. ДФГ; *д* — СКС-30; *е* — СКС-30 + 0,3 мас. ч. ДФГ

СВМПЭ с резинами, содержащих ДФГ, появляются новые пики [5]:

— при 1180...1250 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям тиокарбонатным соединениям, состоящих из S—C элементов;

— при 1270...1330 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям группы, состоящей из S—$CH_2$;

— при 1580...1650 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям первичных аминов, состоящих из $NH_2$ группы, что объясняется присутствием азота в химическом составе ДФГ.

Установлено, что добавление ДФГ в резиновую смесь приводит к изменению надмолекулярной структуры СВМПЭ в области межфазной границы с эластомерами, наблюдается образование мелкосферолитной структуры. На рис. 6 представлены снимки границы СВМПЭ с резиной без добавления ДФГ и с добавлением 0,3 мас. ч. ДФГ.

## Выводы

Установлено, что введение ДФГ в состав резиновой смеси резин на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 приводит к повышению прочности адгезионного взаимодействия между эластомерами и СВМПЭ, которое объясняется образованием сульфидных связей между макромолекулами каучука и СВМПЭ.

Методом ИК-спектроскопии зафиксированы новые функциональные группы, обусловленные образованием сульфидных связей между макромолекулами каучука и СВМПЭ. Методом РЭМ показано, что образование новых функциональных групп также приводит к изменению надмолекулярной структуры СВМПЭ в области межфазной границы в мелкосферолитную.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Пат.** 2615416. Поверхностно-модифицированный композиционный материал / М.Д. Соколова, А.А. Дьяконов, С.Н. Попов и др. 2015136339; заявл. 26.08.2015; опубл. 04.04.2017, Бюл. № 10. 9 с.
2. **Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н.** Технология эластомерных материалов. М.: НППА "Истек", 2009. 504 с.
3. **Галибеев С.С., Хайруллин Р.З., Архиреев В.П.** Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 2. С. 50—55.
4. **Исследование** продуктов взаимодействия полиэтилена с серой в качестве вулканизующих агентов / Ю.С. Карасева, Т.В. Башкатова, Е.Н. Черезова, А.Д. Хусаинов // Вестник Казанского технологического университета. 2006. № 5. С. 57—62.
5. **Тарасевич Б.Н.** ИК-спектры основных классов органических соединений // Справочные материалы. 2012. URL: h ttp://www.biblus.ru/Default.aspx7book4b466glbl (дата обращения: 17.07.2018).

УДК 621.791.011

**В.М. Макиенко, А.В. Атеняев, А.В. Лукьянчук, П.В. Соколов**
*(Дальневосточный государственный университет путей сообщения, г. Хабаровск)*
*E-mail: mvm_tm@festu.khv.ru*

# Разработка сварочно-наплавочных флюсов на основе минерального сырья Дальневосточного региона

*Приведены результаты экспериментальных исследований по созданию флюса ильменито-флюоритного типа. Получена диаграмма, позволяющая выбирать состав компонентов шихты, обеспечивающий высокое качество наплавленного металла. Выполнены опытные наплавки в целях определения сварочно-технологических свойств и микроструктуры формируемых покрытий.*

***Ключевые слова:*** *сварочный флюс, шихта, минеральное сырье, свойства, микроструктура.*

*The results of experimental studies on the creation of ilmenite-fluorite type flux are presented. Diagram that allows to choose the composition of the charge components, ensuring high quality of the surfaced metal is obtained. Experimental surfacing to determine the welding and technological properties and microstructure of the formed coatings are performed.*

***Keywords:*** *welding flux, charge, mineral raw material, properties, microstructure.*

## Введение

Сварочный флюс оказывает большое влияние на формирование поверхности сварного соединения, защиты зоны сварки от атмосферного воздуха, устойчивость горения дуги и получения заданных свойств наплавленного материала. Поэтому совершенствование состава флюсов — одно из направлений развития сварочного производства. Однако проблема создания новых сварочно-наплавочных материалов с высокими эксплуатационными свойствами формируемых покрытий продолжает оставаться актуальной и в настоящее время. Это обусловлено использованием новых легированных сталей и сплавов для производства машин и механизмов, требующих периодического восстановления и упрочнения поверхностей деталей в процессе эксплуатации.

В настоящее время в сварочном производстве применяют плавленые, плавлено-керамические и керамические флюсы. Данные флюсы получают на основе солей и оксидов металлов ($SiO_2$, MnO, CaO, $Al_2O_3$, $CaF_2$ и др.).

**Цель работы** — создание плавлено-керамических флюсов, шлаковой основой которых являются стандартный плавленый флюс и минеральное сырье, расположенное в Буреинской, Сихотэ-Алиньской, Хингано-Баджальской, Верхне-Амгунской и других зонах Дальнего Востока.

Дальневосточное сырье содержит оксиды титана, циркония, вольфрама, бора и других компонентов, пригодных для создания сварочных материалов. Однако данное сырье многокомпонентное, что затрудняет процесс подбора шлаковых систем. Поэтому для разработки сварочно-наплавочных флюсов применяли новые технологические решения, учитывающие особенности использования многокомпонентного минерального сырья. Использование отечественного сырья позволяет снизить стоимость продукции и решает задачу импортозамещения.

## Методика исследования

Для создания флюсов была разработана схема (рис. 1), согласно которой весь цикл, начиная от выбора минерального сырья до получения материала, включает следующие этапы: выбор компонентов шлаковой основы флюсов; подготовка шихты; исследование состава и структуры минерального сырья; анализ возможных физико-химических процессов в шлаковой ванне; разработка шлаковой основы; создание флюсов на базе полученной шлаковой основы; исследование технических характеристик формируемых покрытий; стендовые и производственные испытания; технико-экономический расчет.

## Результаты исследования и их обсуждение

Шлаковую основу флюсов ильменито-фторидного типа разрабатывали на базе стандартного флюса АН-22 и минерального сырья Дальневосточного региона. Состав флюса приведен в табл. 1.

Для выбора компонентов Дальневосточного минерального сырья использовали банк данных научно-исследовательских институтов ДВО РАН и данные литературных источников [1]. Компоненты выбирали согласно методике, приведенной

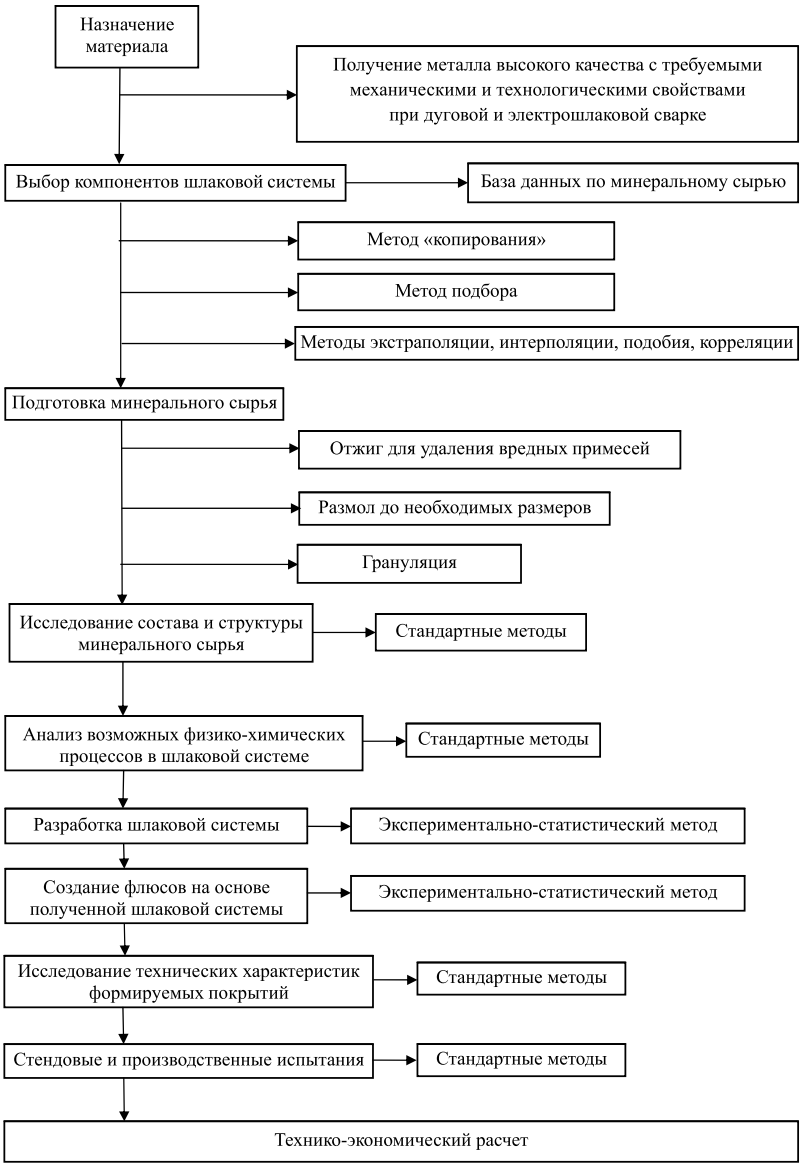



**Рис. 1. Схема создания сварочно-наплавочных флюсов**

на рис. 1. Для создания шлаковой основы флюсов были выбраны следующие компоненты:

— шлакообразующие, газообразующие (флюорит, гранодиорит, мрамор);
— стабилизирующие (титаномагнетит);
— легирующие (шеелит);
— раскисляющие (браунит);
— связующие (жидкое стекло).

*Таблица 1*

**Состав стандартного флюса АН-22, % мас.**

| $SiO_2$ | MnO | MgO | $CaF_2$ | CaO | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 18...21 | 7,0...9,0 | 11...15 | 20...24 | 12...15 | 19...23 |

В табл. 2 приведен состав выбранного сырья для шлаковой основы.

Основными компонентами шлаковой основы флюсов ильменито-фторидного типа являются концентраты и отходы горнорудного производства Дальневосточного региона. Флюорит понижает температуру плавления шлака, что придает расплавленному шлаку требуемую вязкость и уменьшает содержание водорода в сварном шве. Связывание водорода происходит по следующим реакциям [2]:

$$2C \quad aF_2 + 3SiO_2 = 2CaSiO_2 + SiF_4;$$
$$Si \quad F_4 + 3H = SiF + 3HF;$$
$$Si \quad F_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HF.$$

Гранодиорит обеспечивает рафинирование и защиту расплавленного металла от окружающей среды. Содержащийся в гранодиорите $SiO_2$ способствует диффузионному раскислению, заключающемуся в том, что между основными ( FeO) и кислыми ( $SiO_2$) оксидами на границе металл—шлак происходит следующее взаимодействие [2]:

$$2FeO + SiO_2 \leftrightarrow 2FeSiO_2.$$

Образуется силикат железа ( комплексное соединение), который всплывает на поверхность металлической ванны, обеспечивая удаление кислорода из наплавленного металла.

Основной функцией мрамора при электродуговом процессе является обеспечение газовой защиты сварочной ванны за счет выделенных газов, образующих защитную оболочку.

*Таблица 2*

**Состав минерального сырья Дальневосточного региона**

| Наименование | Оксидный состав, % мас. |
|---|---|
| Флюорит | 92 $CaF_2$; 2,5 $SiO_2$; 2,5 CaO |
| Гранодиорит | 63 $SiO_2$; 16 $Al_2O_3$; 5,49 $Fe_2O_3$; 5,1 CaO; 4,28 $K_2O$; 3,3 $Na_2O$ |
| Мрамор | 98 $CaCO_3$; 0,15 $SiO_2$; 0,63 MgO |
| Титано-магнетит | 10,42 $SiO_2$; 12,56 $TiO_2$; 19,73 FeO; 45,8 $Fe_2O_3$; 3,6 $Al_2O_3$; 0,58 MnO; 2,65 MgO; 2,32 CaO |
| Шеелит | 2,9 $SiO_2$; 26,8 CaO; 59,5 $WO_3$; 3,8 $Fe_2O_3$; 1,6 MgO |
| Браунит | 21,55 MnO; 25,45 $SiO_2$; 5,62 $Al_2O_3$; 9,02 FeO; 15,47 $CaCO_3$; 4,34 MgO |

*Таблица 3*

**Результаты расчета компонентов шихты с учетом добавления 50 % стандартного флюса АН-22**

| Компонент шихты | Содержание оксидов в компоненте, % | | Содержание оксида в шихте, % мас. | Содержание компонента в шихте, % мас. |
|---|---|---|---|---|
| Гранодиорит | 63,00 | $SiO_2$ | 8,82 | 14 |
| | 16,00 | $Al_2O_3$ | 2,24 | |
| | 5,49 | $Fe_2O_3$ | 0,70 | |
| | 5,10 | CaO | 0,70 | |
| | 4,28 | $K_2O$ | 0,56 | |
| | 3,30 | $Na_2O$ | 0,42 | |
| Флюорит | 92,00 | $CaF_2$ | 8,28 | 9 |
| | 2,50 | $SiO_2$ | 0,27 | |
| | 2,50 | CaO | 0,27 | |
| Мрамор | 98,00 | $CaCO_3$ | 9,80 | 10 |
| | 0,15 | $SiO_2$ | 0 | |
| | 0,63 | MgO | 0,10 | |
| | 0,07 | $Fe_2O_3$ | 0 | |
| Браунит | 21,55 | MnO | 0,66 | 3 |
| | 25,45 | $SiO_2$ | 0,75 | |
| | 0,50 | $TiO_2$ | 0,03 | |
| | 5,62 | $Al_2O_3$ | 0,18 | |
| | 9,02 | FeO | 0,27 | |
| | 15,47 | $CaCO_3$ | 0,45 | |
| | 4,34 | MgO | 0,12 | |
| | 0,85 | $K_2O$ | 0,03 | |
| Шеелит | 2,90 | $SiO_2$ | 0,15 | 5 |
| | 26,80 | CaO | 1,35 | |
| | 59,50 | $WO_3$ | 3,00 | |
| | 3,80 | $Fe_2O_3$ | 0,20 | |
| | 1,60 | MgO | 0,10 | |
| Титано-магнетит | 10,42 | $SiO_2$ | 0,90 | 9 |
| | 12,56 | $TiO_2$ | 1,17 | |
| | 19,73 | FeO | 1,80 | |
| | 45,80 | $Fe_2O_3$ | 4,14 | |
| | 3,60 | $Al_2O_3$ | 0,36 | |
| | 0,58 | MnO | 0,09 | |
| | 2,65 | MgO | 0,27 | |
| | 2,32 | CaO | 0,18 | |
| Флюс АН-22 | 22,00 | $SiO_2$ | 11,00 | 50 |
| | 9,00 | MnO | 4,50 | |
| | 15,00 | CaO | 7,50 | |
| | 15,00 | MgO | 7,50 | |
| | 25,00 | $CaF_2$ | 12,50 | |
| | 23,00 | $Al_2O_3$ | 11,50 | |
| | 1,00 | FeO | 0,50 | |

Титаномагнетит содержит 22,57 % ильменита ($FeTiO_3$), который является шлакообразующей и легирующей частью шлаковой основы флюса. Защита металла от окружающей среды обеспечивается шлаковой пленкой, препятствующей протеканию окислительных процессов. Кроме того, титан, содержащийся в ильмените, выполняет функцию легирующей добавки и способствует стабилизации горения дуги.

Шеелит, содержащий 59,5 % $WO_3$, добавляют в шлаковую ванну в качестве легирующей добавки для повышения механических свойств металла.

Основными компонентами браунита являются MnO — 21,55 % и $SiO_2$ — 25,45 %. Марганец и кремний, содержащиеся в минерале, раскисляют металл и позволяют восстанавливать элементы из образовавшихся в сварочной ванне оксидов, способствуя повышению качества и свойств формируемых покрытий.

На следующем этапе для установления состава выбранных компонентов согласно методике [3], был проведен предварительный расчет процентного соотношения компонентов флюса. Результаты расчета приведены в табл. 3.

По данным табл. 3 и 4 был выполнен расчет содержания оксидов для определения основности и химической активности шлака [3]:

$$B=\frac{10+8,09+0,42+0,59+20,78+0,5(5,25+2,57)}{21,89+0,5(14,28+1,20)}=1,46;$$

$$A=\frac{21,89+0,5\cdot 1,20+0,4\cdot 14,28+0,42\cdot 1,46^2\cdot 5,25}{100\cdot 1,46}=0,22,$$

где $B$ — основность шлаковой системы; $A$ — активность шлаковой системы.

Результаты расчета показали, что флюс, состоящий из 50 % компонентов минерального сырья Дальневосточного региона и 50 % стандартного флюса АН-22, является основным ($B$ = 1,46) и имеет низкую окислительную способность ($A$ = 0,22). Это способствует лучшему прохождению в шлаковой ванне восстановительных процессов и, как следствие, получению наплавленного металла высокого качества.

На следующем этапе были проведены экспериментальные исследования в целях определения

*Таблица 4*

**Исходные данные для расчета основности и химической активности шлака**

| Состав оксидов в шлаке, % мас. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $CaF_2$ | MnO | FeO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $TiO_2$ |
| 10,00 | 8,09 | 0,42 | 0,59 | 20,78 | 5,25 | 2,07 | 21,89 | 14,28 | 1,20 |

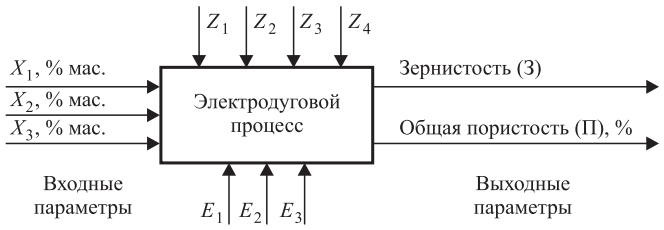



**Рис. 2. Схема оценки влияния входных параметров на критерии, обеспечивающие качество наплавленного металла**

рационального состава компонентов флюса, обеспечивающего высокое качество формируемых покрытий. Для этого был применен экспериментально-статистический метод [4], заключающийся в оценке влияния входных параметров на критерии, обеспечивающие качество наплавленного металла (рис. 2).

В качестве входных параметров использовали переменные ($X_1$, $X_2$, $X_3$) и постоянную (флюс АН-22) составляющие:

1. Шлакообразующие и газообразующие ($X_1$):
— флюорит (9 %);
— гранодиорит (14 %);
— мрамор (10 %).
2. Стабилизирующие ($X_2$):
— титаномагнетит (9 %).
3. Легирующие и раскисляющие ($X_3$):
— шеелит (5 %);
— браунит (3 %).
4. Флюс АН-22 (50 %).

В качестве выходных параметров были приняты критерии работоспособности (общая пористость П, зернистость З). Установлено, что на выбранные критерии данной системы существенное влияние оказывают сопутствующие параметры (управляемые $Z_1$, $Z_2$, $Z_3$, $Z_4$, неуправляемые $E_1$, $E_2$, $E_3$), значения которых представлены в табл. 5.

Матрица планирования и результаты экспериментов (зернистость и пористость наплавленного металла) приведены в табл. 6.

*Таблица 5*

**Сопутствующие параметры эксперимента**

| Параметр | Условное обозначение | Единица | Значение параметра |
|---|---|---|---|
| Флюс АН-22 | $Z_1$ = а + б + в + г + д + е + ж | % | 50 |
| $SiO_2$ | а | | 11,0 |
| MnO | б | | 4,5 |
| CaO | в | | 7,5 |
| MgO | г | | 7,5 |
| $CaF_2$ | д | | 12,5 |
| $Al_2O_3$ | е | | 11,5 |
| FeO | ж | | 0,5 |
| Режим прокалки шихты | $Z_2$ | °С (ч) | 300...400 |
| Сила тока | $Z_3$ | А | 400...450 |
| Напряжение на дуге | $Z_4$ | В | 40 |
| Внешняя характеристика источника питания | $E_1$ | — | Жесткая |
| Марка сварочной проволоки | $E_2$ | — | Св08 |
| Марка стали подложки | $E_3$ | — | Ст3 |

*Таблица 6*

**Матрица планирования эксперимента**

| Номер опыта | Переменные факторы | | | Выходные параметры | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Условное обозначение фактора и его доля | | | Кодированное обозначение | Зернистость, балл зерна | Пористость, % |
| | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | | | |
| 1 | 100 | 0 | 0 | $y_3^{ср}$ | 12 | 3,5 |
| 2 | 0 | 100 | 0 | $y_{1333}^{ср}$ | 10 | 1,5 |
| 3 | 0 | 0 | 100 | $y_{13}^{ср}$ | 11 | 4,5 |
| 4 | 75 | 25 | 0 | $y_{1113}^{ср}$ | 10 | 7,0 |
| 5 | 50 | 50 | 0 | $y_1^{ср}$ | 12 | 9,0 |
| 6 | 25 | 75 | 0 | $y_{1112}^{ср}$ | 12 | 1,0 |
| 7 | 75 | 0 | 25 | $y_{1123}^{ср}$ | 11 | 2,0 |
| 8 | 50 | 0 | 50 | $y_{1233}^{ср}$ | 12 | 1,0 |
| 9 | 25 | 0 | 75 | $y_{2333}^{ср}$ | 13 | 4,0 |
| 10 | 0 | 75 | 25 | $y_{23}^{ср}$ | 12 | 6,0 |
| 11 | 0 | 50 | 50 | $y_{1223}^{ср}$ | 10 | 8,0 |
| 12 | 0 | 25 | 75 | $y_{12}^{ср}$ | 11 | 5,0 |
| 13 | 25 | 25 | 50 | $y_{1222}^{ср}$ | 12 | 5,5 |
| 14 | 50 | 25 | 25 | $y_{2223}^{ср}$ | 11 | 10,5 |
| 15 | 25 | 50 | 25 | $y_2^{ср}$ | 12 | 3,0 |

*Таблица 7*

**Коэффициенты полиномов для выходных параметров**

| Коэффициент | Значение коэффициента | |
|---|---|---|
| | для пористости | для зернистости |
| $\beta_1$ | 3,5 | 12 |
| $\beta_2$ | 1,5 | 10 |
| $\beta_3$ | 4,5 | 11 |
| $\beta_{12}$ | 26 | 4 |
| $\beta_{13}$ | −12 | 2 |
| $\beta_{23}$ | 20 | −2 |
| $\gamma_{12}$ | 514,6667 | 2,666667 |
| $\gamma_{13}$ | −456 | −13,3333 |
| $\gamma_{23}$ | −58,6667 | 26,66667 |
| $\delta_{12}$ | 26,66667 | −16 |
| $\delta_{13}$ | −8 | −13,3333 |
| $\delta_{23}$ | 13,33333 | 8 |
| $\beta_{1123}$ | −72 | −16 |
| $\beta_{1223}$ | 26,66667 | 2,666667 |
| $\beta_{1233}$ | −26,6667 | 29,33333 |

Для оценки зернистости и величины порообразования в наплавленном металле применен полином третьего порядка [4]. В этих целях выполнен расчет коэффициентов полиномов, результаты которого приведены в табл. 7.

После расчета коэффициентов уравнения будут иметь следующий вид:

— для определения зернистости, балл зерна:

$$y_{(З)} = 12X_1 + 10X_2 + 11X_3 + 4X_1X_2 + 2X_1X_3 - 2X_2X_3 + 2{,}666667X_1X_2(X_1 - X_2) - 13{,}3333X_1X_3(X_1 - X_3) + 26{,}66667X_2X_3(X_2 - X_3) - 16X_1X_2(X_1 - X_2)^2 - 13{,}3333X_1X_3(X_1 - X_3)^2 + 8X_2X_3(X_2 - X_3)^2 - 16X_1^2X_2X_3 + 2{,}666667X_1X_2^2X_3 + 29{,}33333X_1X_2X_3^2;$$

— для определения пористости, %:

$$y_{(П)} = 3{,}5X_1 + 1{,}5X_2 + 4{,}5X_3 + 26X_1X_2 - 12X_1X_3 + 20X_2X_3 + 514{,}6667X_1X_2(X_1 - X_2) - 456X_1X_3(X_1 - X_3) - 58{,}6667X_2X_3(X_2 - X_3) + 26{,}66667X_1X_2(X_1 - X_2)^2 - 8X_1X_3(X_1 - X_3)^2 + 13{,}33333X_2X_3(X_2 - X_3)^2 - 72X_1^2X_2X_3 + 26{,}66667X_1X_2^2X_3 - 26{,}6667X_1X_2X_3^2.$$

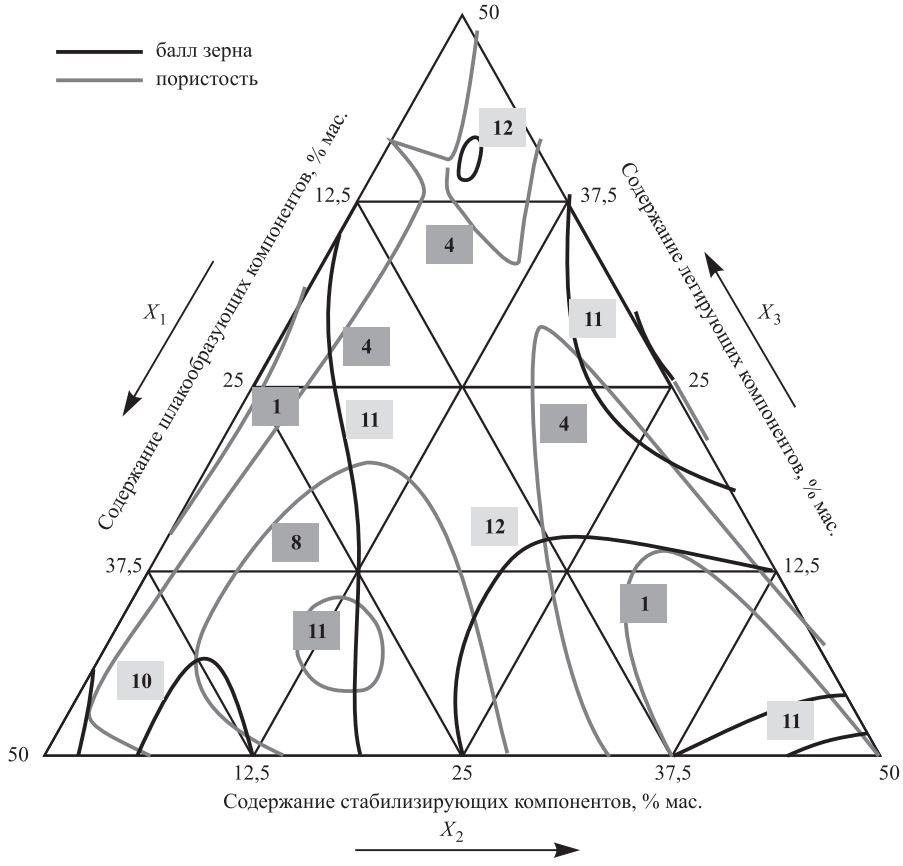



**Рис. 3. Диаграмма влияния соотношения компонентов флюса на качество формируемого покрытия**

По полученным зависимостям была построена диаграмма, позволяющая определить состав флюса—шлака, обеспечивающая высокое качество формируемого покрытия (рис. 3).

Анализ диаграммы позволил установить рациональный состав флюса: $X_1$ — 40 %; $X_2$ — 44 %; $X_3$ — 16 %.

На следующем этапе, используя данный состав, были выполнены опытные наплавки и проведены исследования для определения сварочно-технологических свойств и структуры формируемых покрытий. Результаты исследований представлены в табл. 8 и на рис. 4.

В результате опытных наплавок установлено, что сварочно-технологические свойства разработанного флюса соответствуют требованиям, предъявляемым к сварке ( наплавке) металла.

Микроструктура наплавленного металла феррито-перлитная, кристаллы имеют дендрит-

*Таблица 8*

**Сварочно-технологические свойства созданного флюса**

| Устойчивость дуги | Разрывная длина дуги | Формирование наплавки | Склонность металла наплавки к образованию пор и трещин | Отделимость шлаковой корки | Количество шлака |
|---|---|---|---|---|---|
| Хорошая | До 13 мм | Хорошее | Низкая | Хорошая | Достаточное |

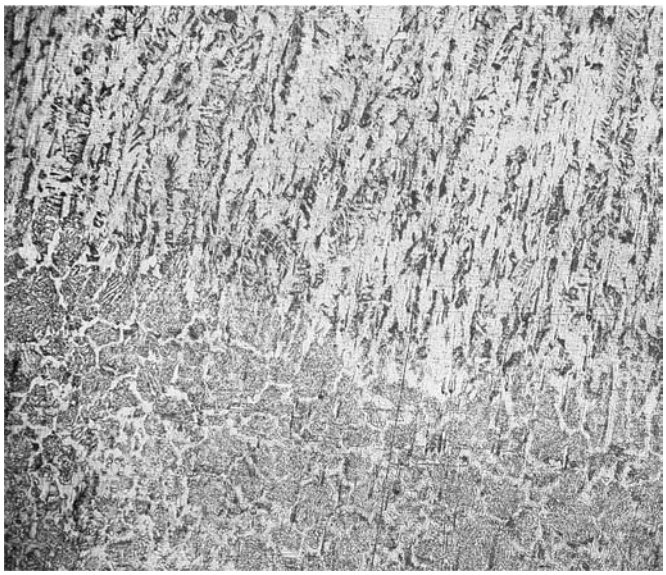


**Рис. 4. Микроструктура металла, наплавленного разработанным флюсом. ×200**

ное строение, что соответствует структуре металла при термических процессах. В зоне сплавления и в наплавленном металле дефектов нет.

## Выводы

1. В соответствии с методикой создания флюсов выбран предварительный состав шихты ильменито-флюоритного типа, выполнен расчет компонентов, а также определены основность и химическая активность шлака. Результаты расчета показали, что разработанный флюс является основным ($B = 1,46$) и имеет низкую окислительную способность ($A = 0,22$), что способствует лучшему прохождению в шлаковой ванне восстановительных процессов и, как следствие, получению наплавленного металла высокого качества.

2. Проведены экспериментальные исследования, в результате которых получены уравнения и построена диаграмма, позволяющая определить рациональный состав компонентов флюса, обеспечивающего высокие сварочно-технологические свойства и качество формируемых покрытий.

3. На основе выбранного состава флюса — шлака выполнены опытные наплавки, по результатам которых установлено, что данный флюс имеет высокие сварочно-технологические свойства и качество формируемых покрытий.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Архипов Г.И.** Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Обзор состояния и возможности развития. М.: Горная книга, 2011. 830 с.
2. **Макиенко В.М.** Совершенствование процессов создания шлаковых систем и получение сварочных материалов с использованием минерального сырья Дальневосточного региона: дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.10. Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, 2011. 160 с.
3. **Конищев Б.П., Курланов С.А., Потапов Н.Н. и др.** Сварочные материалы для дуговой сварки: справочное пособие: В 2-х т. Т. 1. Защитные газы и сварочные флюсы / под общ. ред. Н.Н. Потапова. М.: Машиностроение, 1989. 544 с.
4. **Зедгинидзе И.Г.** Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1976. 390 с.

УДК 621.9

**С.О. Федонина, А.В. Киричек**
*(Брянский государственный технический университет),*
**Б.Я. Мокрицкий, А.И. Еруков**
*(Комсомольский-на-Амуре государственный университет)*
*E-mail: boris@knastu.ru*

# Механическая обработка резанием деформационно упрочненных наплавленных высоколегированных сплавов

*Статико-импульсная обработка отличается от других известных способов поверхностного пластического деформирования в несколько раз большим коэффициентом полезного действия, обеспечением в 2—3 раза большей глубины упрочненного слоя и более благоприятным градиентом изменения параметров упрочнения по глубине поверхностного слоя. Особенностью процесса является возможность гетерогенного упрочнения материала и формирования изменений в тонком поверхностном слое на наноструктурном уровне. Приведены отдельные результаты обработки резанием таких упрочненных материалов.*

***Ключевые слова:*** *обработка резанием, упрочнение статико-импульсной обработкой.*

*Static-pulse processing differs from other known methods of surface plastic deformation several times greater efficiency, providing 2—3 times greater depth of the strengthened layer and more favorable gradient of change of hardening parameters on depth of surface layer. The peculiarity of the process is the possibility of heterogeneous hardening of the material and the formation of changes in the thin surface layer at the nanostructural level. Some results of machining of such strengthened materials are presented.*

***Keywords:*** *machining, hardening by static-pulse processing.*

## Введение

Для удовлетворения все более жестких требований современного производства наукоемких изделий машиностроения по надежности, работоспособности и нагрузочной способности, материалоемкости внимание специалистов в области материаловедения акцентируется на поиске возможностей обеспечения таких физико-механических характеристик и эксплуатационных свойств конструкционных и функциональных материалов, которые традиционными технологическими процессами обеспечить не удается. При этом все больше внимания уделяется созданию новых упрочняющих технологий, в том числе комбинированных — как наиболее перспективных.

Эффективной технологией повышения механических и эксплуатационных свойств является нанесение на несущие поверхности ответственных изделий слоя высоколегированного материала (напылением или наплавкой). Однако полностью потенциал такой технологии раскрывается только в результате последующего термического, деформационного или комбинированного термического и деформационного упрочнения.

Среди деформационных упрочняющих технологий особый интерес представляет волновое деформационное упрочнение в процессе статико-импульсной обработки (СИО). От других известных способов поверхностного пластического деформирования СИО отличается в несколько раз большим коэффициентом полезного действия, обеспечением в 2—3 раза большей глубины упрочненного слоя и большей степени упрочнения материала. Особенность процесса — возможность гетерогенного упрочнения материала и формирование изменений в тонком поверхностном слое на наноструктурном уровне [1—12].

Следствием наплавки несущего слоя с последующим упрочнением волной деформации является не только повышение механических и эксплуатационных свойств, но и проблемы, связанные с труд-

ной обрабатываемостью такого материала традиционными способами механической обработки.

Поверхность изделия, полученного по данной технологии, имеет типичную для процессов наплавки неровную корку, которая должна быть механически обработана до требуемых размеров и заданной шероховатости. В результате воздействия на наплавленный высоколегированный сплав концентрированного потока энергии волны деформации формируется материал с новыми свойствами, отличающийся высоким пределом прочности, близким к нему пределом текучести и в то же время все еще вязкий и пластичный.

При обработке такого специфичного материала с высокой твердостью корки (50 HRC и выше) специалисты сталкиваются с невозможностью обеспечения достаточного периода стойкости режущего инструмента, крайне низкой производительностью обработки, сложностями обеспечения заданной точности размеров и шероховатости обработанной поверхности.

Решение проблем обрабатываемости, выбора инструмента, обеспечивающего требуемые технологические параметры обрабатываемой поверхности, поиска рациональных технологических режимов обработки крайне важно.

## Методика проведения исследований

Исследования процесса резания выполняли при следующих условиях:

— исследования проводили при фрезеровании;

— в качестве режущего инструмента использовали монолитные твердосплавные концевые фрезы и сборные торцевые фрезы с механическим креплением сменных твердосплавных пластин (рис. 1);

— основой под наплавку служили стали различных марок с исходной твердостью свыше 35...40 HRC и твердостью после упрочнения свыше 50...53 H RC, в том числе инструментальная сталь Х12М твердостью 62 HRC;

— наплавку материалов осуществляли материалом с высоким содержанием хрома, никеля и молибдена, что создавало проблемы при последующей лезвийной обработке;

— в процессе исследований скорость резания варьировали в диапазоне 50...200 м/мин, подача на зуб фрезы не превышала 0,05 мм/зуб, а глубину резания и ширину фрезерования выбирали в зависимости от конфигурации заготовки;

— износ фрез и пластин контролировали регулярно, при превышении износа по задней поверхности более 0,2 мм обработку прекращали (рис. 2);

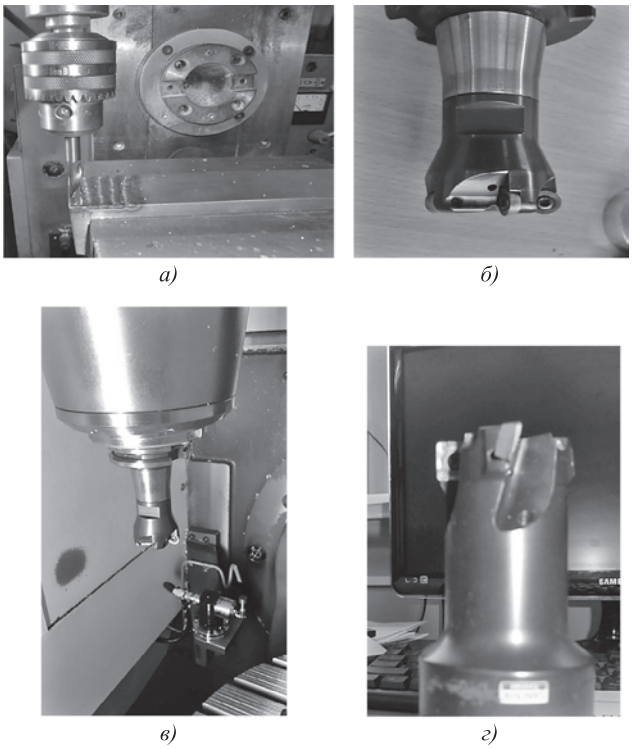


**Рис. 1. Инструменты для проведения исследований: концевые монолитные (*а*) и сборные торцевые фрезы (*б*, *в*) с круглыми пластинками с механическим креплением винтом и с прямоугольными пластинками (*г*)**

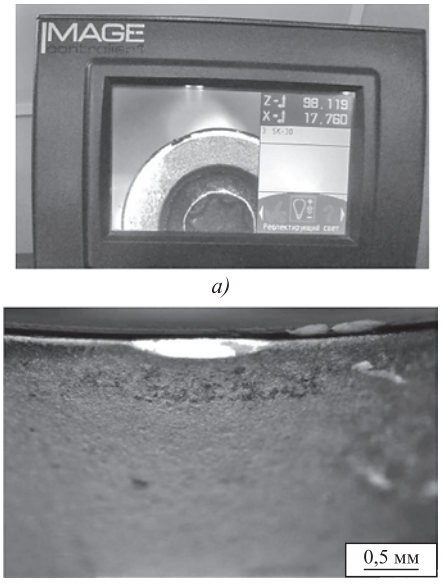



**Рис. 2. Износ круглой пластины по передней (*а*) и задней (*б*) поверхности**

— обработку проводили на высокопроизводительном трехкоординатном станке с ЧПУ модели DMG M ORI D MU 50 e coline и широкоуниверсальном фрезерном двухшпиндельном станке модели 6К81ш.

## Результаты исследований

1. По результатам предварительных стойкостных испытаний режущего инструмента, работающего по корке наплавленного и упрочненного материала, имеющего высокое содержание хрома, никеля и молибдена, установлено, что лезвийная обработка возможна на условиях компромисса производительности обработки и износостойкости режущего инструмента. Качество обработки (шероховатость поверхности и заданная точность размеров) достижимы на уровне требований общего машиностроения. При необходимости шероховатость поверхности может быть значительно улучшена. Например, при фрезеровании боковой поверхности стенки заготовки на скорости резания 200 м/мин достигнут параметр шероховатости в диапазоне $Ra$ = 0,6 ...0,9 мкм, что обычно возможно обеспечить только шлифованием или полированием.

2. Предварительные сравнительные испытания работоспособности инструментов различных производителей показали непригодность инструмента АО «Кировградский завод твердых сплавов» (Свердловская область) для таких условий эксплуатации. Высокое качество обрабатываемой поверхности показали инструменты, изготовленные зарубежными фирмами Korloy и M.A.Ford, аналоги которых выпускают отечественные производители, например СКИФ—М.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л., Лазуткин А.Г.** Технология и оборудование статико-импульсной обработки поверхностным пластическим деформированием: Библиотека технолога. М.: Машиностроение, 2004. 288 с.
2. **Лазуткин А.Г., Киричек А.В., Степанов Ю.С., Соловьев Д.Л.** Механика нагружения поверхности волной деформации. М.: Машиностроение-1, 2005. 150 с.
3. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л.** Способы динамического упрочнения поверхности пластическим деформированием // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2001. № 7. С. 28—32.
4. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л., Силантьев С.А.** Ударное устройство для статико-импульсной деформационной обработки // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2002. № 10. С. 35—40.
5. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л.** Технология и режимы упрочнения статико-импульсной обработкой // Справочник. Инженерный журнал с приложением. 2003. № 2 (71). С. 17—19.
6. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л.** Управление равномерностью наклепа при статико-импульсной обработке // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 8. С. 3—5.
7. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л.** Технологические возможности статико-импульсной обработки // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 8 (20). С. 3—5.
8. **Соловьев Д.Л., Киричек А.В., Баринов С.В.** Повышение долговечности деталей машин созданием гетерогенно-наклепанной структуры // Тяжелое машиностроение. 2010. № 7. С. 3—7.
9. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л., Тарасов Д.Е.** Упрочнение железоуглеродистых сплавов комбинированной обработкой волной деформации и цементацией // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 12 (108). С. 36—39.
10. **Мокрицкий Б.Я., Киричек А.В., Морозова А.В., Мокрицкая Е.Б.** Результаты исследования процесса резания на основе моделирования с использованием программных сред // Вестник Брянского государственного технического университета. 2017. № 2 (55). С. 27—36.
11. **Kirichek A.V., Solov D.L.** Creating heterogeneous surface structures by static-pulsed treatment // Russian Engineering Research. 2008. Vol. 28. No. 10. P. 277—279.
12. **Kirichek A.V., Solovev D.L.** Properties and technology for quasi-composite blanket using natural reinforcement of the metal by strain affected areas // Журнал нано- и электронной физики. 2013. Т. 5. № 4 PART1. С. 04010-1—04010-5.
13. **Kirichek A.V., Solovev D.L.** Nanostructure changes in iron-carbon alloys as a result of impulse deformation wave action // Журнал нано- и электронной физики. 2013. Т. 5. № 4 PART1. С. 04009-1—04009-4.
14. **Kirichek A.V., Solovev D.L., Altukhov A.Yu.** Production of quasicomposite surface layer of a metal material by shock wave strain hardening // Журнал нано- и электронной физики. 2014. Т. 6. № 3. С. 03070-1—03070-4.
15. **Kirichek A.V., Solovev D.L., Altukhov A.Yu.** Deformation wave hardening of metallic materials // Журнал нано- и электронной физики. 2014. Т. 6. № 3. С. 03069-1—03069-4.
16. **Kirichek A.V., Barinov S.V.** Study of methods relating to increase of contact pitting resistance in 45, 40h, 35hgsa steel due to development of heterogeneous structure involving mechanical hardening technique // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 756. P. 65—69.
17. **Kirichek A.V., Barinov S.V.** Development of parameters describing heterogeneous hardened structure // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 756. P. 75—78.
18. **Kirichek A.V.** Determination of the energy parameters of the shock mechanism used to harden the surface by plastic deformation // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 756. P. 85—91.
19. **Kirichek A.V., Soloviev D.L., Silant'ev S.A.** Effect of the structure heterogeneously hardened by impact deformation waves upon impact strength of the material // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Ser. «International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems 2015, MEACS 2015». 2016. P. 012157.
20. **Kirichek A.V., Barinov S.V., Yashin A.V.** Increasing durability by deformational hardening under the conditions of back-to-back endurance by creating heterogeneous patterns // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Ser. "International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems 2015, MEACS 2015". 2016. P. 012158.

УДК 621.762; 537.523.4

**А.А. Бурков, С.А. Пячин**
*(Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, г. Хабаровск),*
**В.О. Крутикова**
*(Институт тектоники и геофизики имени Ю.А. Косыгина ДВО РАН, г. Хабаровск)*
*E-mail: burkovalex@mail.ru*

# Формирование интерметаллидных покрытий электроискровым осаждением из гранул алюминия и титана

*Сформированы Ti—Al интерметаллидные покрытия на титановом сплаве Ti6Al4V методом электроискрового осаждения из смесей гранул с разными соотношениями алюминия и титана. Исследованы морфология, элементный и фазовый составы поверхностей гранул и осажденных слоев. Установлено, что покрытия, полученные из смесей с долей алюминиевых гранул меньше половины, содержат алюминиды $AlTi_3$ и $AlTi_2$. Покрытия, полученные из смесей с долей алюминиевых гранул больше половины, содержат алюминиды AlTi и $Al_3Ti$. При формировании электроискрового покрытия титан проникает из подложки в поверхностный слой, поэтому в нем концентрация алюминия ниже, а концентрация титана выше по сравнению с их содержанием в исходной смеси гранул.*

***Ключевые слова:*** *электроискровое легирование, покрытие, гранулы, алюминиды титана, фазовый состав.*

*Ti—Al intermetallic coatings are formed on titanium alloy Ti6Al4V by electrospark deposition from mixtures with different ratios of aluminum and titanium granules. The morphology, elemental and phase compositions of the granules surfaces and the deposited layers are studied. It is established that the coatings obtained from mixtures with fraction of aluminum granules less than half contain aluminides $AlTi_3$ and $AlTi_2$. Coatings obtained from mixtures with fraction of aluminum granules more than half contain aluminides AlTi and $Al_3Ti$. When forming electrospark coating, titanium penetrates from the substrate into the surface layer, so the aluminum concentration is lower, and the titanium concentration is higher compared to their content in the initial mixture of granules.*

***Keywords:*** *electrospark alloying, coating, granules, titanium aluminides, phase composition.*

## Введение

Титановые сплавы широко применяют в аэрокосмической, морской, нефтехимической и биомедицинской областях благодаря их уникальным свойствам: низкой плотности, высокому модулю упругости, удельной прочности, химической инертности и биосовместимости [1]. Тем не менее они не устойчивы к газовой коррозии при температурах выше 600 °С, обладают малой твердостью и повышенной вязкостью, что затрудняет использование изделий из титана в парах трения. Эти свойства можно улучшить осаждением интерметаллидных и керамических покрытий [2, 3]. Среди материалов, применяемых для нанесения защитных и износостойких поверхностных слоев на титановые сплавы, особого внимания заслуживают алюминиды титана, которые обеспечивают высокую адгезию с подложкой, имеют более высокие прочность и стойкость. Для создания интерметаллидных покрытий используют различные методы физического осаждения: вакуумно-дуговое испарение, ионную имплантацию, лазерную наплавку, газоплазменное напыление и др. [2—4]. В данной работе применяли метод электроискрового легирования (ЭИЛ), основанный на переносе материала с анода на катод при воздействии микродуговых электрических разрядов [Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995. 282 с.]. Проведенные ранее исследования показали, что методом ЭИЛ можно получить покрытия из алюминидов титана с различными стехиометрическими соотношениями [5].

Одним из основных недостатков ЭИЛ является низкая производительность электроискровой обработки, которая обусловлена малыми размерами области воздействия разрядов (~1 мм$^2$) и необходи-

мостью медленного перемещения электрода вдоль поверхности обрабатываемой детали. Для решения этих проблем была предложена новая схема осаждения электроискровых покрытий с использованием гранул в качестве источника материала, из которого формируется поверхностный слой. В традиционном методе ЭИЛ легирование осуществляется за счет переноса вещества анода, который изготовляют, как привило, в форме стержня. Новая методика позволяет увеличить количество точек соприкосновения анодного материала с подложкой, поскольку гранулы окружают ее со всех сторон. Вращение детали способствует более равномерному осаждению покрытия. Если использовать гранулы из разных металлов, то поверхностный слой будет представлять собой многокомпонентный сплав. Важно знать взаимосвязь между исходным соотношением между металлическими гранулами и составом образуемого из них электроискрового покрытия. Поэтому **цель работы** заключалась в изучении закономерностей формирования интерметаллидных Ti—Al покрытий на титановом сплаве Ti6Al4V методом электроискрового легирования из гранул титана и алюминия, взятых в разных количественных отношениях.

## Материалы и методы исследований

Гранулы были изготовлены в форме цилиндров длиной (4,0±0,5) мм из алюминиевого сплава 1188 (% мас.: Al — 99,8; Si — 0,05; V — 0,03; Zn — 0,01) и титанового сплава ВТ1-0 (% мас.: Ti — 95,5; H — 3,5; O — 0,3; Si — 0,1; Fe — 0,1; C — 0,1). Из этих гранул были сформированы пять смесей (см. таблицу). Покрытия осаждали на подложки из титанового сплава Ti6Al4V (% мас.: Ti — 84,5; Al — 10,5; V — 2,6; Fe — 0,3). Диаметр подложки — 12 мм, высота — 10 мм.

**Состав смеси гранул алюминия и титана**

| Обозначение смеси гранул и покрытия | Доля гранул в смеси, % мас. | | Концентрация элементов, % ат. | | Соотношение концентраций $k_0 = C_{Al}/C_{Ti}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | Алюминиевый сплав 1188 | Титановый сплав ВТ1-0 | Al | Ti | |
| 24Al73Ti | 15 | 85 | 24 | 73 | 0,33 |
| 31Al69Ti | 20 | 80 | 31 | 69 | 0,45 |
| 50Al48Ti | 36 | 64 | 50 | 48 | 1,05 |
| 73Al26Ti | 60 | 40 | 73 | 26 | 2,81 |
| 88Al12Ti | 80 | 20 | 88 | 12 | 7,34 |

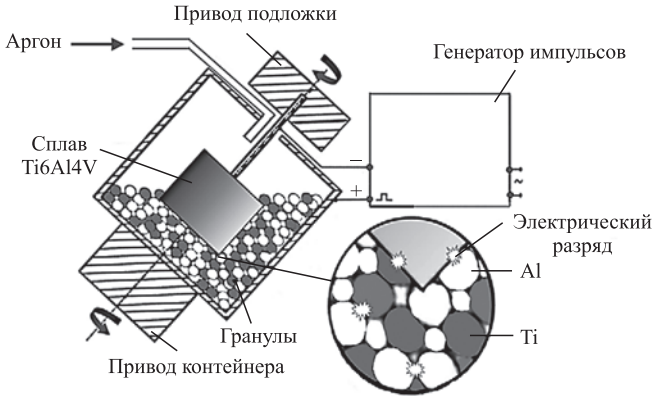



**Рис. 1. Схема электроискровой установки для осаждения покрытий из гранул**

Схема установки для нанесения электроискровых покрытий из гранул показана на рис. 1. Она состоит из генератора импульсов тока, стального контейнера и вращающего устройства. Титановую подложку закрепляют в центре стального контейнера, а оставшееся пространство заполняют гранулами. Положительный выход генератора соединяют проводом с контейнером, а отрицательный выход — с подложкой. Контейнер расположен под углом 45° к плоскости стола и приводится во вращение с помощью электродвигателя. Частота вращения контейнера — 60 мин$^{-1}$. Катод-подложка вращается с аналогичной частотой в обратном направлении. Амплитуда разрядных импульсов — (110±10) А при напряжении 30 В. Длительность импульсов — 100 мкс, частота повторения — 1 кГц.

Важным условием для равномерного нанесения покрытий является предварительная приработка металлических гранул за счет многократного воздействия разрядов. Оптимальное время приработки составляет 1 ч. Этого достаточно для выравнивания состава поверхностных слоев гранул. Общая продолжительность осаждения покрытий $t$ = 8 мин. Внутрь контейнера подавали аргон для предотвращения окисления поверхностей образцов.

Кинетику переноса вещества с поверхности гранул на подложку при ЭИЛ изучали взвешиванием образцов на электронных весах с точностью 0,1 мг. Фазовый состав покрытий исследовали с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Cu $K_\alpha$-излучении. Линии рентгеновских дифракционных спектров идентифицировали на основе базы данных PDF-2 и программы PDWin. Микрорельеф поверхности и состав образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Sigma 300 VP со спектральным энергоанализатором INCA Energy.

## Результаты исследований и их обсуждение

***Изменение массы электродов.*** Характер изменения массы электродов при электроискровом осаждении покрытий с использованием гранул аналогичен традиционной одноэлектродной схеме ЭИЛ: общая масса анодного легирующего вещества уменьшается в результате эрозии, а масса подложки-катода растет за счет формирования покрытия на его поверхности.

Сравнивая скорости эрозии гранул из разных смесей, было установлено, что потери общей массы частиц возрастают с повышением концентрации алюминия в смеси (рис. 2). При этом эродируют только гранулы из алюминия. Масса титановых гранул, наоборот, увеличивается. Это объясняется более низкой температурой плавления Al (660 °С) по сравнению с Ti (1660 °С) и переносом алюминия на частицы из титана. Наибольший привес наблюдается у титановых гранул из смеси 50Al48Ti.

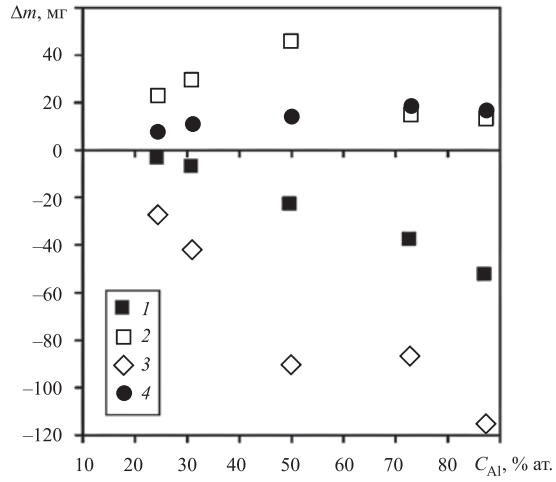
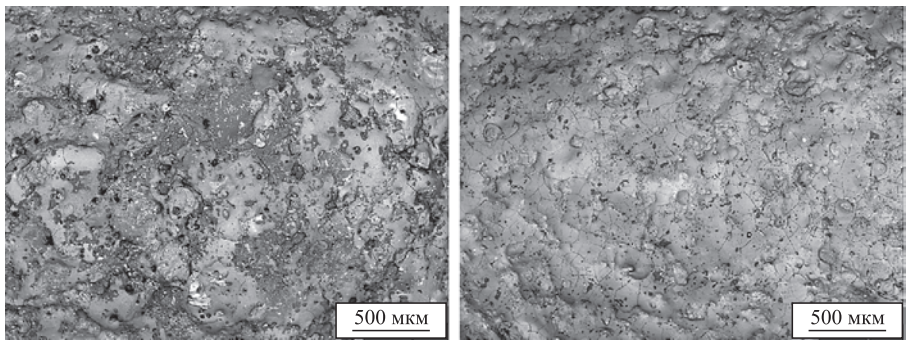



**Рис. 2 . Изменение массы материалов после электроискровой обработки в зависимости от концентрации алюминия в смеси:**
*1* — смесь гранул; *2* — титановые гранулы; 3 — алюминиевые гранулы; *4* — титановая подложка

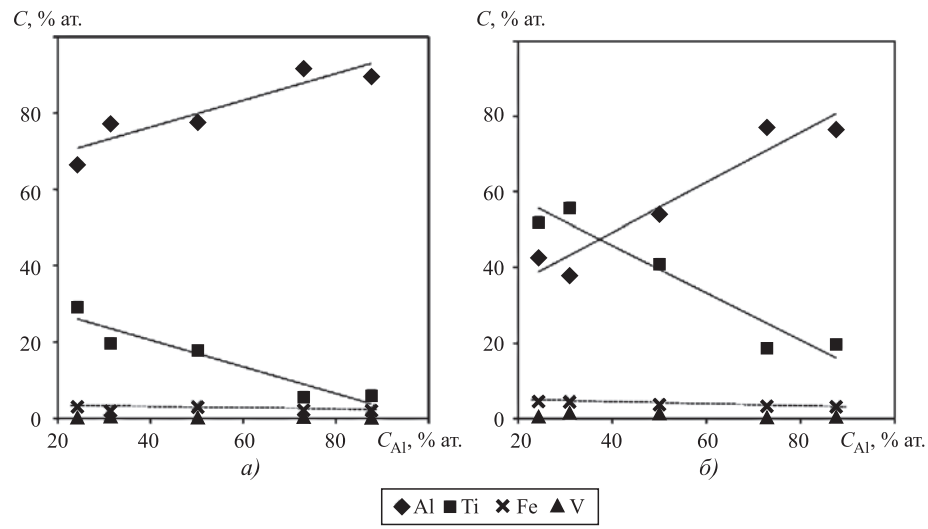
Величина роста массы подложек из титанового сплава Ti6Al4V при электроискровой обработке зависит от состава смеси, из которой осаждается покрытие. С повышением концентрации Al в смеси гранул от 24 до 73 % ат. удельный привес титановой подложки увеличивается в 4 раза — от 5 до 20 мг.

***Исследование поверхности гранул.*** Под действием электрических разрядов поверхностные слои гранул оплавляются (рис. 3). По контрасту СЭМ-изображений, полученных в режиме отраженных электронов, можно заключить, что поверхность титановых гранул более однородна по составу, чем у алюминиевых частиц. Между гранулами происходит обмен веществом: концентрация титана на поверхности алюминиевых гранул достигает 30 % ат. для смеси 24Al73Ti (рис. 4 , *а*), а концентрация алюминия на поверхности титановых гранул — 80 % ат. для смесей 73Al26Ti и 88Al12Ti (рис. 4, *б*). Следовательно, интенсивность пере-




*а)* *б)*

**Рис. 3. СЭМ-изображения поверхностей частиц из смеси гранул 50Al48Ti:**
*а* — Al; *б* — Ti




*а)* *б)*

**Рис. 4. Составы поверхностей гранул в зависимости от концентрации алюминия в смеси:**
*а* — для гранул из сплава 1188; *б* — для гранул из сплава ВТ1-0

носа вещества с алюминия на титан выше, чем в обратном направлении.

Согласно рентгенофазовому анализу, на поверхностях алюминиевых гранул присутствуют интерметаллиды $Al_3Ti$ и $Al_2Ti$ (рис. 5, *а*). Их относительное содержание становится большим, когда концентрация титана в исходной смеси превышает 50 % ат. На поверхностях титановых гранул из смеси 24Al73Ti и 31Al69Ti обнаружены интерметаллиды $AlTi_3$ и AlTi (рис. 5, *б*). На аналогичных частицах из смесей 73Al26Ti и 88Al12Ti наблюдаются уже интерметаллиды $Al_3Ti$ и $Al_2Ti$, а также Al как отдельная фаза. Таким образом, повышение доли алюминия в смеси гранул приводит к формированию на титановых частицах поверхностного слоя, содержащего алюминиды титана с более высоким содержанием алюминия.

Помимо основных элементов Ti и Al, на поверхностях гранул обоих сортов присутствуют железо и ванадий. Эти элементы входят в состав материалов, из которых изготовлены подложка и контейнер, поэтому их наличие на гранулах свидетельствует о процессах обмена веществом между частицами, катодом и стенками контейнера. Концентрации Fe и V на поверхностях титановых гранул в 1,5...2,0 раза выше, чем на алюминиевых, которые подвержены большей эрозии (см. рис. 4).

***Исследование покрытий.*** Микрорельеф электроискровых покрытий (рис. 6), полученных осаждением из гранул, неравномерен, что обусловлено растеканием расплавленных металлов по поверхности титановой подложки. Верхние слои пронизаны сетью микротрещин, которые образовались в результате циклических перепадов температуры при воздействии разрядов.

Покрытия неоднородны по составу, что хорошо видно на СЭМ-изображениях. Светлые участки на микрофотографиях (см. рис. 6) соответствуют областям с более высокой концентрацией Ti, а темные — областям с повышенным содержанием Al. Увеличение доли алюминия в смеси гранул от 24 до 73 % ат. приводит к росту количества и площади темных участков в покрытии. При этом концентрация алюминия повышается от 19 до 68 % ат., а концентрация титана снижается с 75 до 25 % ат. (рис. 7, *а*).

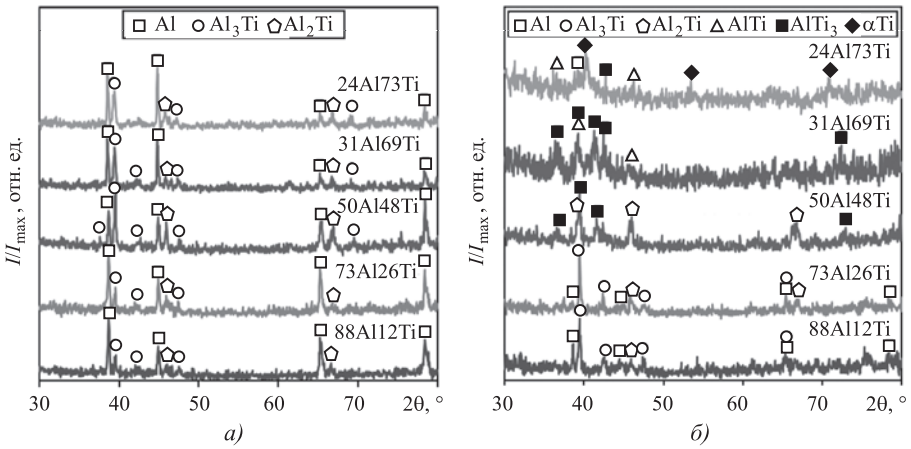



**Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы гранул (*t* = 1 ч):**
*а* — Al; *б* — Ti

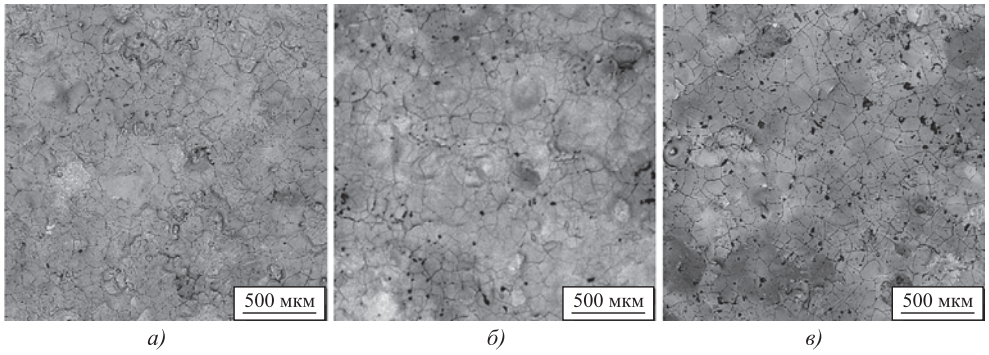



**Рис. 6. СЭМ-изображения поверхностей покрытий, полученных из смесей гранул:**
*а* — 24Al73Ti; *б* — 50Al48Ti; *в* — 73Al26Ti

Концентрация алюминия на поверхности покрытий ниже, а концентрация титана выше по сравнению с их содержанием в смеси гранул (показаны на рис. 7, *а* прямыми линиями). Это объясняется тем, что при образовании электроискрового покрытия титан из подложки проникает в осаждаемый слой. Отношение концентраций алюминия и титана в покрытии $k = C_{Al}/C_{Ti}$ отличается от исходного отношения этих элементов в смеси гранул $k_0$ (см. таблицу). Взаимосвязь между ними выражается как

$$k = 1 + 0{,}74\ln k_0.$$

Пока алюминия в смеси менее половины, то коэффициент $k$ для покрытия равен $k_0$. Когда доля алюминиевых гранул в смеси больше, чем титановых, то отношение $k$ смещается в сторону титана по сравнению с исходным $k_0$. На-

пример, для электроискрового покрытия, созданного с использованием смеси гранул 88Al12Ti, отношение концентраций алюминия и титана в 3 раза меньше, чем $k_0$ = 7,34.

Рентгеновские дифрактограммы полученных покрытий показаны на рис. 7, *б*. В покрытии из смеси гранул 24 Al73Ti преобладают интерметаллиды $AlTi_3$ и $AlTi_2$ с повышенным содержанием титана. Кроме того, присутствует нитрид TiN, который образуется из-за высокого сродства титана к азоту, захваченным из воздуха потоком аргона. Покрытие из смеси гранул 50Al48Ti содержит интерметаллид TiAl, а также интерметаллидные фазы $AlTi_3$ и $Al_2Ti$. Основу покрытий 73Al26Ti и 88Al12Ti составляют алюминиды $Al_3Ti$ и AlTi, а фазы Al и $AlTi_3$ присутствуют как примеси. Из этого следует вывод, что осаждаемое из гранул Ti и Al покрытие многофазно, т.е. содержит два и более интерметаллидных соединения. Причина этого заключается в многоэтапном процессе переноса вещества от частиц одного металла на частицы другого металла и далее на титановую подложку.

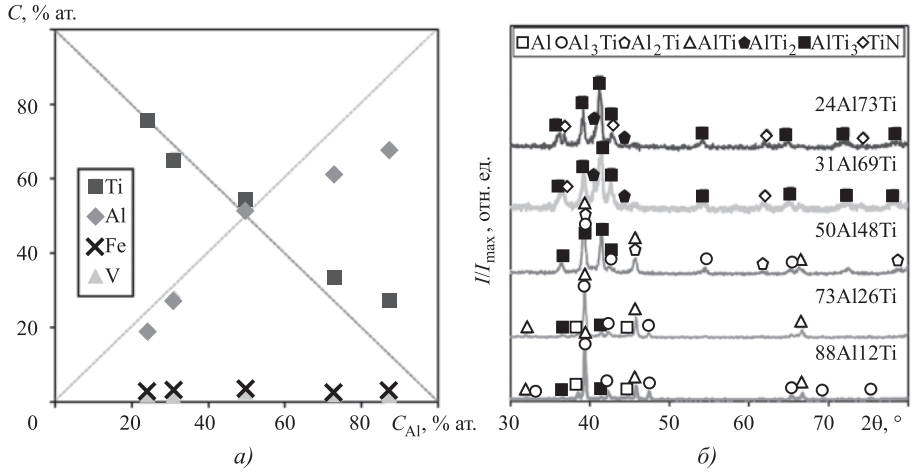



**Рис. 7. Состав электроискровых покрытий, полученных из смесей гранул Ti и Al:** *а* — элементный состав в зависимости от концентрации алюминия в смеси гранул; *б* — рентгеновские дифрактограммы

В составе электроискровых покрытий помимо Al и Ti присутствуют ванадий и железо (см. рис. 7, *а*). Концентрация их небольшая: 1,5...2,4 и 2,6...3,4 % ат. соответственно, поэтому эти элементы не оказывают существенного влияния на фазообразование в осаждаемом слое. Ванадий проникает в покрытие из подложки, а железо — с поверхности гранул, которые находились вблизи стенок стального контейнера.

## Заключение

Показано, что методом электроискрового осаждения на сплаве Ti6Al4V можно сформировать интерметаллидные покрытия, если использовать смесь гранул из Ti и Al в качестве легирующего материала. Состав этих покрытий изменяется в зависимости от весового соотношения между гранулами. Повышение доли алюминиевых гранул в смеси приводит к росту концентрации Al в алюминидах титана, образующихся в осаждаемом слое. Покрытие из смеси 24Al73Ti содержит интерметаллиды $AlTi_3$ и $AlTi_2$, покрытие из смеси 50Al48Ti — TiAl, а покрытия из смесей 73Al26Ti и 88Al12Ti — алюминиды $Al_3Ti$ и AlTi.

При создании покрытий методом ЭИЛ из гранул следует учитывать следующее:

1. Состав поверхностных слоев алюминиевых и титановых частиц изменяется в процессе электроискровой обработки. В результате обмена веществом концентрация титана на поверхностях алюминиевых гранул может достигать 30 % ат., а концентрация алюминия на поверхностях титановых гранул — 80 % ат.

2. Отношение концентраций алюминия и титана в покрытии отличается от исходного отношения этих элементов в смеси гранул. Оно смещается в сторону титана. Это обусловлено проникновением титана из подложки в осаждаемый слой.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Liu Y., Liu W., Ma Y. et al.** Microstructure and wear resistance of compositionally graded Ti—Al intermetallic coating on Ti6Al4V alloy fabricated by laser powder deposition // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 353. P. 32—40.
2. **Dai J., Li S., Zhang H. et al.** Microstructure and high-temperature oxidation resistance of Ti—Al—Nb coatings on a Ti—6Al—4V alloy fabricated by laser surface alloying // Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 344. P. 479—488.
3. **Łepicka M., Gradzka-Dahlke M.** Surface modification of Ti6Al4V titanium alloy for biomedical applications and its effect on tribological performance. A review // Reviews on Advanced Materials Science. 2016. Vol. 46. P. 86—103.
4. **Gizynski M., Miyazaki S., Sienkiewicz J. et al.** Formation and subsequent phase evolution of metastable Ti—Al alloy coatings by kinetic spraying of gas atomized powders // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 315. P. 240—249.
5. **Пячин С.А., Бурков А.А., Комарова В.С.** Формирование и исследование электроискровых покрытий на основе алюминидов титана // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 6. С. 16—24.

УДК 669.295; 66.088

**[1]И.Г. Жевтун, [1]П.С. Гордиенко, [2]Е.П. Субботин, [1, 3]С.Б. Ярусова, [1]В.Ю. Майоров, [2]Ю.Н. Кульчин**
*([1]Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток,*
*[2]Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток,*
*[3]Владивостокский государственный университет экономики и сервиса)*
*E-mail: jevtun_ivan@mail.ru*

# Получение пористых материалов на основе титана с использованием лазерной обработки поверхности*

*Представлены результаты исследований формирования пористой структуры на титане с регулируемой толщиной пористого слоя и размерами пор при использовании лазерной обработки. Показано, что площадь поверхности титанового сплава ВТ1-0 после обработки увеличивается по сравнению с исходными образцами приблизительно в 14 раз.*

***Ключевые слова:*** *титановые сплавы, композиционные материалы и покрытия, карбид титана, микропористая структура, лазер.*

*The results of porous structure on titanium formation with adjustable pore sizes and thickness of porous layer using laser processing are presented. It is shown that the surface area of the titanium alloy VT1-0 after treatment increases compared to the original samples by approximately 14 times.*

***Keywords:*** *titanium alloys, composite materials and coatings, titanium carbide, microporous structure, laser.*

## Введение

Пористые материалы на основе керамических материалов, металлов и их карбидов нашли широкое применение в машиностроении, авиационной, химической, металлургической и других отраслях промышленности в качестве фильтрующих элементов, футеровочных и термоизоляционных материалов, материалов с пористым охлаждением, газовых сепараторов, носителей катализаторов, датчиков, а также в качестве основы для композиционных покрытий различного назначения. Одним из перспективных металлических материалов, использующимся в качестве основы для композиционных материалов и покрытий, является титан и его сплавы, благодаря важным эксплуатационным характеристикам, таким как высокая удельная прочность при комнатной и повышенной температурах, стойкость к агрессивным средам, немагнитность и нетоксичность в сочетании с низкой плотностью.

Среди большого разнообразия методов получения микропористой структуры на основе титана наибольшее распространение получили порошковые методы, такие как вакуумное диффузионное спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и спекание импульсным током (SPS), благодаря отработанной технологии и стандартному оборудованию. Известны иные подходы к получению микропористых материалов из титана. Так, в работе [1] предварительно сформированный каркас из молибденовой проволоки толщиной 0,4 мм пропитывали титановым расплавом в вакууме, а после остывания полученного композита методом селективного травления удаляли молибденовый каркас с получением пористого изделия. В работе [2] пористая структура тройного титанового сплава Ti—13Zr—13Nb получена путем электрохимического восстановления предварительно спеченной смеси оксидов этих металлов в расплаве $CaCl_2$. Относительно высокая энергозатратность, а также стоимость оборудования и исходных компонентов приведенных методов способствуют поиску альтернативных подходов к формированию микропористых материалов на основе титана.

Микро- и нанопористая структура титановых имплантатов может быть получена пескоструйной обработкой их поверхности с последующим кислотным травлением. Получение пористых материалов на основе титана возможно путем использования смеси тонкодисперсных порошков титановых сплавов и различных органических связующих. Один из интересных и перспективных

* Работа выполнена при поддержке проекта № 18-5-005 комплексной программы фундаментальных научных исследований ДВО РАН "Дальний Восток", а также в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0001.

методов, к которому в последнее время обращено повышенное внимание, заключается в послойном выращивании пористого изделия заданной формы с помощью 3D-печати из порошков титана. Для расплавления порошка может использоваться как электронный пучок (Electron Beam Melting — EBM), так и лазер (Selective Laser Melting — SLM).

Вопросы получения многих функциональных покрытий начинаются с проблемы формирования пористой основы-носителя, матрицы, обладающей рядом необходимых эксплуатационных характеристик, а также определенным (регулируемым) размером и распределением пор. Для композиционных покрытий пористая структура является важнейшим фактором, обеспечивающим увеличение удельной площади поверхности, что способствует высокой прочности сцепления покрытия с основой.

Не менее важную роль играет прочность самой пористой матрицы, поэтому в ряде случаев целесообразно использовать материалы не со сквозной пористостью, а лишь с пористым поверхностным слоем, выполняющим функцию "носителя". При этом остальной объем материала должен сохранять исходную прочность, чтобы выдерживать возникающие при эксплуатации нагрузки. Следовательно, для получения композиционных покрытий целесообразно формировать основу с определенной (регулируемой) толщиной пористого поверхностного слоя. Поэтому решение вопроса получения пористых металлических материалов с заданными размерами и распределением пор, а также с заданной толщиной пористого слоя является первым этапом в технологии создания новых композиционных материалов и покрытий.

В работе [3] предложен иной подход к получению микропористых структур на титановых сплавах, который заключается в плазменной обработке поверхности с получением композитного слоя на основе Ti—TiC и последующим селективным вытравливанием зерен карбида титана. В работе [4] аналогичный подход реализован с использованием лазерного излучения. В настоящей статье представлены результаты работ по формированию пористой структуры на основе титана с использованием лазерной обработки.

## Методика проведения исследований

Титановые образцы из сплава ВТ1-0 размерами 40×20×2 мм обрабатывали путем перемещения лазерного пучка по поверхности с одновременной подачей порошка TiC и обдувкой расплавленного объема аргоном. Порошок TiC подавался коаксиально струей транспортирующего газа (аргон) и переплавлялся с подложкой под воздействием лазерного пучка. Использовали два порошка карбида титана различных фракций: 1...10 мкм (ТУ 6-09-5050—82) и 80...100 мкм (ТУ 3989-002-12606601—2006). Для обработки поверхности образцов применяли универсальный роботизированный комплекс лазерной порошковой наплавки, состоящий из робота KUKAKR 30-3HA, системы управления KUKA KRC4, позиционера KUKADKP-400, иттербиевого волоконного лазера ЛС-1-К мощностью непрерывного лазерного излучения 100...1000 Вт (длина волны $\lambda$ = 1,070 мкм). Параметры обработки: диаметр лазерного пучка на обрабатываемой поверхности 0,6 мм; шаг смещения лазерного пучка между проходами 0,5 мм; расстояние от плоскости сопла до обрабатываемого объекта 10 мм; мощность лазерного излучения 250 Вт; линейная скорость перемещения лазерного пучка по поверхности 20 мм/с. После обработки образцов осуществляли подготовку шлифов и их селективное травление в концентрированной азотной кислоте (ч. д. а.).

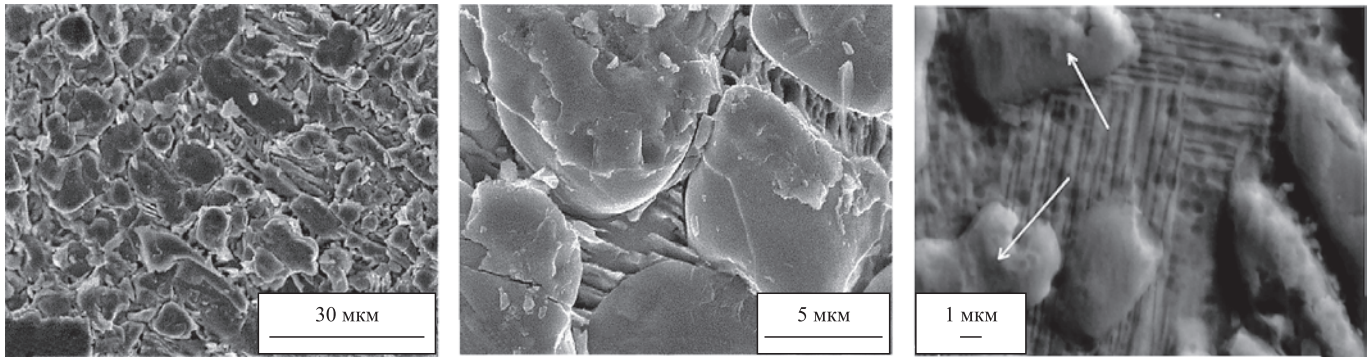
Поверхность исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific, а также на сканирующем электронном микроскопе ZeisEVO 40XVP с приставкой INCA 350 Energy. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре "Bruker D8 ADVANCE" в Cu $K_\alpha$-излучении; идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Два одинаковых титановых образца (один — необработанный, другой — после обработки с фракцией 80...100 мкм) разрезали на механической гильотине каждый на 10 мелких образцов размерами 5×5×2 мм. Общую площадь необработанных мелких образцов $S_{исх}$ измеряли с помощью штангенциркуля. Общую площадь обработанных мелких образцов $S_{обр}$ определяли путем пересчета значений удельной поверхности на массу навески ($m$ = 4,1 г).

Удельную площадь поверхности пористых образцов определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости Autosorb iQ (Quantachrome Instruments (США) с использованием модели Брунауэра—Эмметта—Теллера (БЭТ). Анализ проводили при температуре жидкого азота 77,35 К с использованием криптона в качестве адсорбата.

## Результаты исследований и их обсуждение

Ранее в работах [3, 5] установлено, что при электродуговой обработке поверхности титано-




*а)* *б)* *в)*

**Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя титанового сплава ВТ1-0 после электродуговой обработки [3]:**
*а*, *б* — после травления; *в* — после полирования

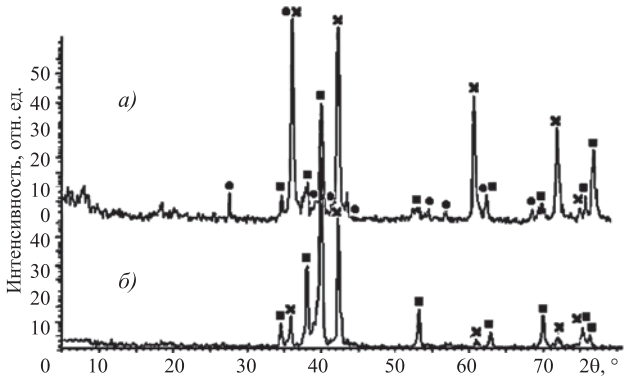
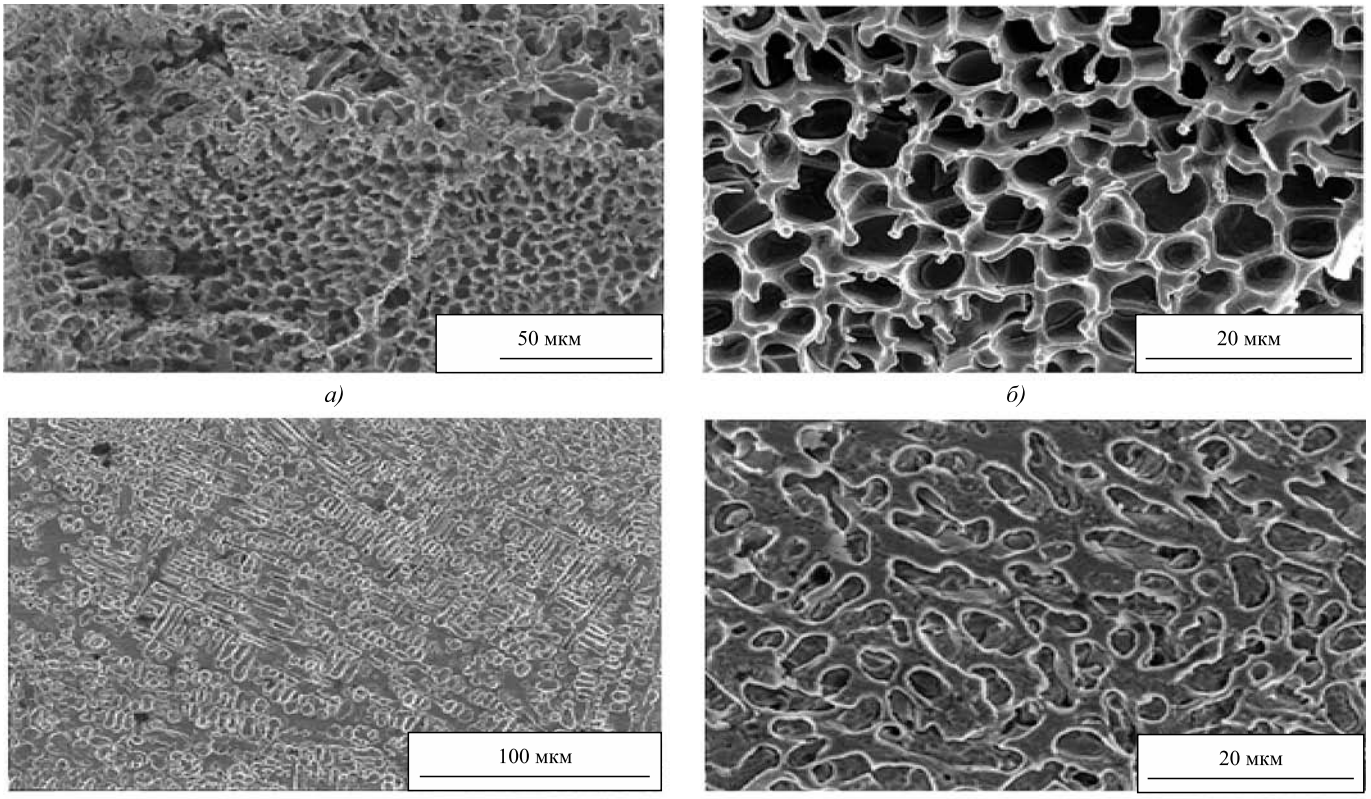



**Рис. 2. Рентгенограммы обработанных титановых образцов [5]:**
*а* — до шлифования; *б* — после шлифования
(● — $TiO_2$ (рутил); ■ — Ti; × — TiC)




*а)* *б)*

*в)* *г)*

**Рис. 3. Поверхность титановых образов после электродуговой обработки и травления**

вых сплавов графитовым анодом в водных электролитах в поверхностном слое сплава глубиной до 2 мм формируется гетерогенная микроструктура, состоящая из зерен TiC, хаотично расположенных в титановой матрице (рис. 1).

По данным рентгенофазового анализа, помимо фазы титана и карбида титана, на поверхности присутствует диоксид титана рутильной модификации. Рутил образуется при остывании образца в момент прекращения дугового воздействия: в условиях использования водного электролита автоматически происходит закалка локального объема. При последующем шлифовании образцов тонкий рутильный слой удаляется, остается поверхностный слой на основе двухфазной системы Ti и TiC (рис. 2). Размеры карбидных зерен варьируются от десятков нанометров до десятков микрометров, но наиболее характерный размер зерен составляет 1...10 мкм. Такая микроструктура способствует значительному повышению антифрикционных свойств сплава, а также его стойкости к окислению [5].

Для изучения формируемой микроструктуры проводили работы по подбору оптимального состава травящего раствора, в ходе которых установлено, что при селективном травлении композиционного слоя на основе Ti—TiC раствором азотной кислоты, зерна карбида титана полностью вытравливаются с поверхности, а титановая матрица благодаря способности пассивироваться в данном растворе остается в неизменном виде [5]. В результате такой обработки в поверхностном слое титанового сплава на месте вытравленных зерен формируется микропористая структура с наиболее характерным размером пор 1...10 мкм (рис. 3). Элементный состав поверхности после травления — титан с незначительным количеством остаточного углерода (до 3 % мас.). На рис. 3 изображена характерная поверхность титановых образцов после электродуговой обработки и последующего травления.

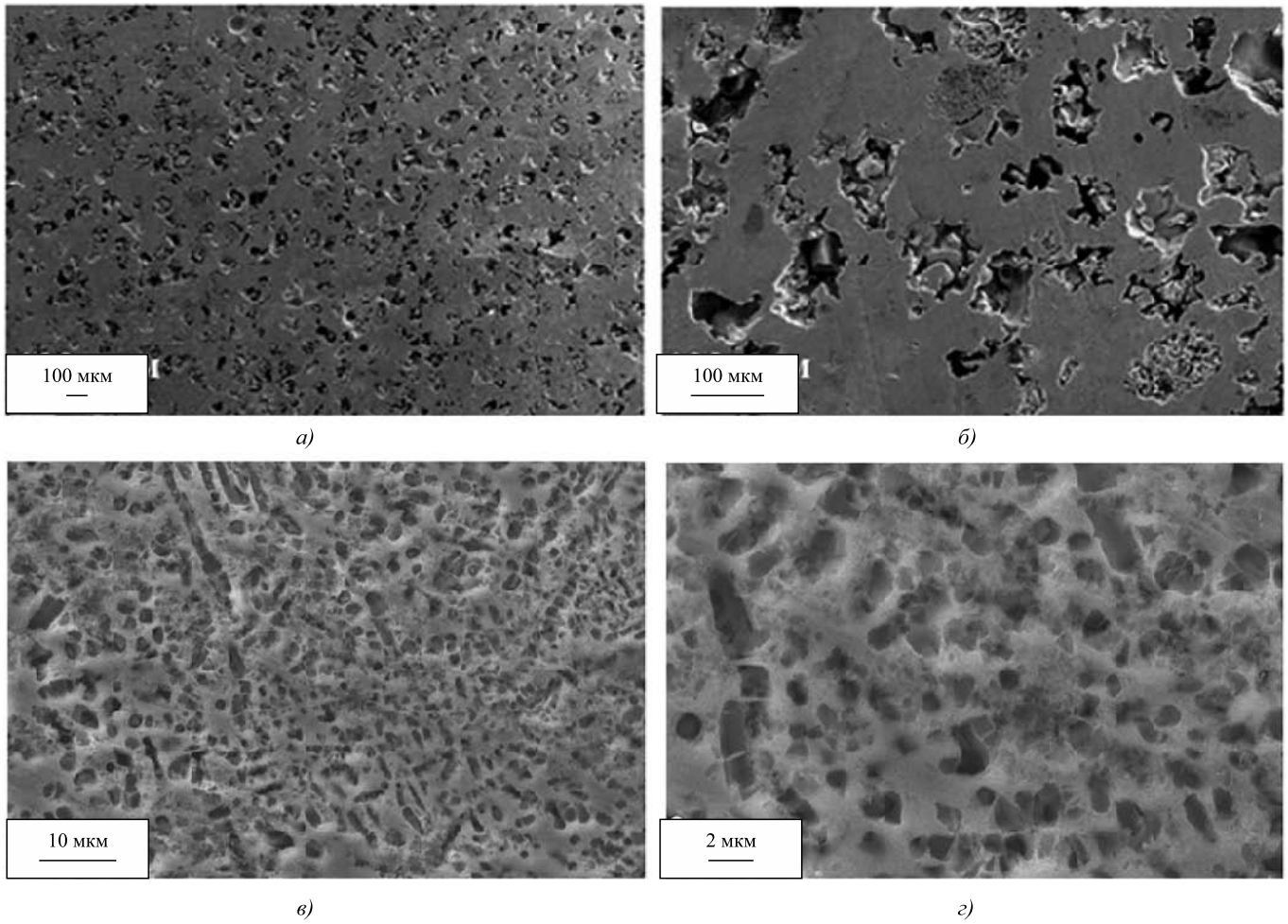



**Рис. 4. Поверхность титановых образцов после лазерной обработки с порошком TiC и травления:**
*а*, *б* — размер частиц 80...100 мкм; *в*, *г* — размер частиц 1...10 мкм

Для примера использованы изображения двух различных участков поверхности с различным увеличениями (рис. 3, *а*, *б* — первый участок с увеличением ×500 и ×2000; рис. 3, *в*, *г* — второй участок с увеличениями ×450 и ×2000).

Подобный подход к получению микропористой структуры на титане реализован с использованием метода лазерной наплавки. Следует учитывать важное отличие двух методов получения композиционных Ti—TiC-покрытий: при электродуговой обработке карбидные зерна формируются в процессе взаимодействия паров графитового анода и расплавленного титанового катода, а при использовании лазерной обработки карбидные зерна вводятся в виде исходного порошка TiC с заданной формой и размерами частиц в расплавленную лазерным пучком титановую поверхность. Очевидно, что во втором случае значительно легче регулировать размеры карбидных зерен, а значит, и размеры пор, формируемых после травления композиционного покрытия.

На рис. 4 представлена пористая структура на титане (ВТ1-0), полученная методом лазерной наплавки с использованием различных фракций исходного порошка. Можно видеть, что размеры и форма пор изменяются в зависимости от размеров частиц вплавляемого порошка. Кроме того, путем изменения таких параметров лазерной обработки, как мощность излучения и скорость перемещения пучка по поверхности обрабатываемой поверхности, можно регулировать толщину композиционного слоя с точностью до 10...20 мкм. Таким образом, широкий диапазон контролируемых условий лазерной обработки позволяет формировать пористые покрытия на титановых сплавах с заданной толщиной, а также формой и размерами пор, что выгодно отличает метод лазерной наплавки.

Для сравнительной оценки площади поверхности титановых образцов до и после лазерной обработки использовали отношение площади обработанных образцов к площади исходных образцов $S_{обр}/S_{исх}$. Результаты измерений приведены в таблице. Толщина пористого слоя в исследуемых образцах составляла 120...140 мкм.

**Площади поверхности образцов до и после лазерной обработки**

| $S_{исх}$, м$^2$ | $S_{обр}$, м$^2$ | $S_{обр}/S_{исх}$ |
|---|---|---|
| $0{,}88\cdot10^{-3}$ | $12{,}3\cdot10^{-3}$ м$^2$ | 13,98 |

Из этих данных следует, что в результате лазерной наплавки порошка TiC фракцией 80...100 мкм в поверхность титанового сплава ВТ1-0 с последующим селективным травлением и формированием пористой структуры площадь поверхности увеличивается почти в 14 раз. Очевидно, что на это значение будут оказывать влияние режимы лазерной обработки, а также форма и размеры частиц вплавляемого порошка. Системные исследования влияния параметров и обработки и фракции карбидного порошка на значения площади поверхности пористых материалов на основе титана будут опубликованы в последующих работах.

## Заключение

При вплавлении тугоплавких частиц порошка карбида титана в поверхностный слой титана с помощью лазерного излучения и дальнейшего химического удаления зерен карбида титана формируется пористая структура с регулируемыми формой и размерами пор, а также толщиной пористого слоя. Значение площади поверхности титановых образцов после обработки при указанных параметрах обработки увеличилось в 13,98 раза. Данный параметр является переменным и зависит от условий формирования пористого слоя.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Wang D., Li Q., Xu M. et al.** A novel approach to fabrication of three-dimensional porous titanium with controllable structure // Materials Science & Engineering C. 2016. Vol. 71. P. 1046—1051.
2. **Yu T., Yin H., Zhou Y. et al.** Electrochemical Preparation of Porous Ti—13Zr—13Nb Alloy and Its Corrosion Behavior in Ringers Solution. Materials Transactions. 2017. Vol. 58. № 3. P. 326—330.
3. **Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б. и др.** Получение микропористой структуры на титановых сплавах путем плазменной обработки поверхности // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 91—95.
4. **Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б. и др.** Формирование микро- и нанопористой структуры на титане путем лазерной обработки поверхности // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 5. С. 518—524.
5. **Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б.** Формирование износостойких композитных покрытий на титановых сплавах при электродуговой обработке в водных электролитах. М.: РИОР: ИНФРА-М, 2018. 155 с.

УДК 621.9.048

**[1]В.И. Иванов, [2]Л.А. Коневцов, [1]В.Ф. Аулов**
*([1]Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, г. Москва,*
*[2]Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, г. Хабаровск)*
*E-mail: tehnoinvest-vip@mail.ru*

# Предпосылки использования рения в качестве анодного материала для электроискрового легирования

*Электроискровое легирование (ЭИЛ) с позиций материалогии, нового этапа в развитии науки о материалах, является методом поверхностного упрочнения и относится к технологиям, отвечающим новому вектору развития науки о материалах, в том числе важнейшим ее разделам — материалогии поверхности и энтропийно-экологической материалогии. Исследованы режимы формирования методом ЭИЛ на поверхности стали 35 легированного слоя и его свойств с использованием анодного материала из рения. Показана кинетика формирования легированного слоя в зависимости от режимов ЭИЛ, приведены результаты исследования эффективности и обоснование выбора режимов ЭИЛ.*

***Ключевые слова:*** *легированный слой, электроискровое легирование, анодный материал, рений, сталь, свойства, материалогия, структура, эффективность.*

*Electrospark alloying (ESA) from the standpoint of materialogy, of new stage in the development of the materials science is method of surface hardening and applies to technologies that meet new vector of development of the materials science, including the most important sections of materialogy surface and entropy-ecological materialogy. The modes for formation by ESA on the surface of steel 35 of doped layer and its properties using the anode material from rhenium are studied. The kinetics for formation of the doped layer depending on the ESA modes is shown, the study of efficiency and the rationale for the choice of ESA modes are presented.*

***Keywords:*** *doped layer, electrospark alloying, anode material, rhenium, steel, properties, materialogy structure, efficiency.*

## Введение

Метод электроискрового легирования (ЭИЛ) для создания покрытий на любых токопроводящих поверхностях деталей машин и других средств деятельности человека был запатентован в 1943 г. в СССР супругами Б.Р. и Н.И. Лазаренко. Ученым д.т.н. Б.А. Ляшенко (ИПМ НАНУ) показано, что метод ЭИЛ относится к наукоемким, а значит современным технологиям. С позиций материалогии он отвечает не только новому вектору развития науки о материалах [1], но и важнейшим ее разделам — материалогии поверхности[1] и энтропийно-экологической материалогии, так как обеспечивает создание поверхностного слоя с повышенными свойствами и, в сравнении с другими методами создания покрытий на поверхностях различных изделий, оказывает незначительное влияние на повышение энтропии.

Изучение поверхности в современной науке о материалах все отчетливее выделяется в самостоятельный раздел материалогии поверхности. Поскольку состав, структура и многие свойства объемных материалов изучаются путем исследования состава, структуры и свойств его поверхностей, то и исследование как состава, структуры, так и подавляющего количества свойств объемных материалов выполняется также исследованием его поверхностей. Для этого выполняют срезы, различного рода сечения объемного материала, получают шлифы, полируют их и по исследованию вновь полученных поверхностей образцов, применяя металлографические, рентгенофазовые методы, вдавливания инденторов, судят о свойствах объемного материала, в том числе таких, как износостойкость, твердость, токопроводимость и т.д.

Материалогия поверхности представляет собой учение о поверхности материалов и других средств деятельности, изготовленных из материалов, как природных, так и синтезированных, преобразованных человеком. При этом, в отличие от материаловедения, в материалогии поверхности для получения новых материалов могут быть использованы нетрадиционное исходное сырье и технологии с учетом энтропийно-экологического фактора [2, 3].

[1] Под поверхностью условно принимается видимая невооруженным глазом поверхность и прилегающие к ней слои с измененными, в отличие от основы, составом, структурой и свойствами в результате различного рода граничных воздействий.

## Поверхность в материалогии поверхности

В материалогии поверхности поверхность рассматривается как один из всеобщих признаков средств деятельности (СД), созданных природой либо человеком [3]. Исполнять функциональное назначение материал, конструкция, созданная из материала, или любое другое СД природы или человека может своими исполнительными поверхностями (ИП), частями поверхностей либо ИП составляющих их звеньев. ИП любого материального СД [3] замыкают на себя, с одной стороны, предусмотренную часть среды воздействия, заключая в себя процесс, являясь его базами, барьерами, границами внутри (или "извне" для транспортного СД) которых процесс происходит, базами, определяющими (или отделяющими его для транспортного СД) пространство, область действия процесса. С другой стороны, ИП замыкают на себя само СД, являются исходным звеном для создания конструкции из тех или иных материалов.

В материалогии поверхности различают ИП двух видов. *Первого вида — ИП воздействия* изделий (их рабочих поверхностей, точек воздействия), соразмерно малых участков ИП, например, острие иглы, площадка узко сфокусированного луча, оси и т.д. (условно малых размеров поверхностей, участков, их отображений), посредством которых СД, конструкция, созданная из тех или иных материалов, оказывает непосредственное воздействие на среду, часть предмета для осуществления предусмотренного процесса. В зависимости от функционального назначения поверхности первого вида могут выполнять не только функцию воздействия, но и функцию ориентирования СД относительно среды, например, по перемещению в одном из трех направлений. В этом случае СД участвует в процессах лишь случайного характера. Для осуществления направленных процессов необходимо проводить ориентирование СД относительно среды, тогда ИП смогут исполнять воздействие целенаправленно. Для этого служат ИП *второго вида — поверхности ориентирования* (основные базы, их оси, точки), посредством которых СД ориентирует положение поверхностей первого вида относительно предусмотренной части среды или самого СД в среде для осуществления направленного воздействия. С помощью поверхностей второго вида могут выполняться направленные воздействия на среду поверхностями первого вида (направленное перемещение по повороту). Исходя из функционального назначения ИП к ним, как правило, предъявляются повышенные требования при изготовлении, в отличие от свободных поверхностей.

Повышенные требования к ИП воздействия во многих случаях машиностроительного производства могут быть достигнуты с использованием метода ЭИЛ, а в отдельных случаях метод ЭИЛ просто незаменим. Исходя из функционального назначения ИП деталей машин, в целях повышения твердости и износостойкости в качестве анодных материалов при ЭИЛ широко применяют тугоплавкие материалы и сплавы. Для повышения эффективности ЭИЛ представляют интерес нетрадиционные, новые электродные материалы и их модификации, в том числе рений.

**Цель работы** — изучение процесса и показателей электромассопереноса с использованием анодного материала из рения при ЭИЛ стали 35 на разных режимах.

## Методика и материалы исследования

В качестве материала подложки при нанесении легированного слоя (ЛС) методом ЭИЛ интерес представляла сталь 35, как широко используемая в машино-, станкостроении. Из стали 35 изготовляют оси, цилиндры, коленчатые валы, шатуны, шпиндели, звездочки, тяги, ободы, траверсы и т.д., к ИП которых часто предъявляются повышенные требования по твердости, износостойкости и др. В качестве анодного материала практический интерес для создания защитных и упрочняющих покрытий ИП деталей из стали 35 представляет нетрадиционный для ЭИЛ рений, существование которого предсказал Д.И. Менделеев в 1871 г. Выбор рения при ЭИЛ стали 35 обусловлен также тем, что на основе железа известны ограниченные твердые растворы с рением, а также интерметаллиды рения с железом [4], которые предполагалось получить в ЛС.

Природных запасов рения больше всего в Чили, однако существует только одно в мире крупнейшее и выгодное для производства месторождение рения, открытое в России в 1992 г. на острове Итуруп, Курильские острова, с запасами 10...15 т. Рений находится в данном месторождении в форме минерала рениита $ReS_2$ со структурой, аналогичной молибдениту. По ряду физических свойств рений приближается к тугоплавким металлам VI гр., по температуре кипения — на первом месте среди них (5869 K, в сравнении с 5828 K у вольфрама). Рений — единственный из тугоплавких металлов не образует карбидов. Сплавы Re с Ni используют для изготовления камер сгорания, лопаток турбин, выхлопных сопел реактивных двигателей, термопары W—Re выдерживают температуры до 2200 °C, рений вводят в сплавы на основе Ni, Cr и Ti как легирующую присадку, микродобавки рения в ряд металлов и сплавов увеличивают износостойкость. Рений химически стоек,

поэтому его применяют для создания защитных покрытий на металлах от действия кислот, щелочей, морской воды, сернистых соединений для создания платинорениевых катализаторов. Рений используют в нефтепереработке, что повышает на него спрос. Из рения делают самоочищающиеся электрические контакты, при размыкании которых рений окисляется, но его оксид $Re_2O_7$ летуч ($T_{кип}$ = 36 2,4 °С) и при разрядах испаряется, поэтому рениевые контакты долговечны. Один килограмм рения стоит до 10 0 00 $. Актуальность исследований по рению подтверждается работами академика Е.Н. Каблова.

В качестве генератора импульсов при ЭИЛ использовали установку Института ВИМ "БИГ-5" (варьировали энергетические режимы, длительность импульсов, частоту). Использовали также микроскоп Nikon S MZ445/SMZ460, весы аналитические ViBRA H T 224 CE, микротвердомер ПМТ-3М, нормалемер БВ-5045 0-120 мм 0,001.

## Исследование формирования ЛС и его свойств

На рис. 1 приведены полученные значения суммарного изменения массы катода ($\Sigma\Delta_к$) и анода ($\Sigma\Delta_а$) исследуемых образцов при ЭИЛ рением на различных исследуемых режимах обработки.

На всех исследуемых режимах при времени ЭИЛ $t_{ЭИЛ}$ = 1 ,5...2,5 мин, удельной площади поверхности 1 см$^2$, технологическом токе $I_{р.имп}$ = 1 20 А и длительности разрядных импульсов $t_{имп}$ = 50 мкс получен "привес" катода, что свидетельствует о формировании на нем ЛС. Практически все кривые $\Sigma\Delta_к$ привеса катода можно отнести к классу "кривых Лазаренко" [5]. Экстремум "кривой Лазаренко" при $t_{ЭИЛ}$ = 1,5...2,5 мин наблюдался у кривых привеса катода при формировании ЛС на режимах: $E$ = 0,11 Дж, частотах $f_{имп}$ = 1600 и 800 Гц; $E$ = 0 ,32 Дж, частотах $f_{имп}$ = 4 00 и 80 Гц; $E$ = = 1 ,8 Дж, $f_{имп}$ = 1 00 Гц. Характер отмеченных кривых свидетельствует и возможном аналогичном характере и других кривых с увеличением времени $t_{ЭИЛ}$.

Систематического закономерного возрастания эрозии рения анода $\Sigma\Delta_а$ не определено: при тех же значениях энергии ($E$ = 0,11; 0,32; 1,8 Дж) и изменении значений частот ($f_{имп}$ = 2 00; 8 00; 1 600 Гц) получены значения эрозии рения, соответственно $\Sigma\Delta_а$ = 2164; 3219; 1842 мг/см$^2$. Таким образом, за время ЭИЛ $t_{ЭИЛ}$ = 2,5 мин при технологическом токе $I_{имп}$ = 120 А и длительности разрядных импульсов $t_{имп}$ = 50 мкс наибольшие значения эрозии анода получены при повышенных значениях энергии (1,8...0,32 Дж) и частот (1600...800 Гц) и достигали значений 3219...2164 мг. При пониженных значениях энергии (0,32...0,11 Дж) и частот (до 160...80 Гц) значения электроискровой эрозии рения снижались и составляли 226...48 мг. Для уточнения закономерностей стойкости рения в качестве анодного материала при ЭИЛ на различных режимах обработки целесообразно продолжить исследования.

Получены полиноминальные и логарифмические уравнения линий тренда при ЭИЛ удельной площади поверхности 1 см$^2$ изменения суммарного привеса катода ($\Sigma\Delta_к$) и электроискровой эрозии анода ($\Sigma\Delta_а$) в зависимости от $t_{ЭИЛ}$ при различных частотах в диапазоне 1600 > $f_{имп}$ > 20 Гц. Критерии достоверности полученных линий тренда $R^2$ изменения суммарного привеса $\Sigma\Delta_к$ находятся в пределах 0,9873 > > $R^2$ > 0,9041, эрозии анода — 0,9978 > $R^2$ > 0,9755.

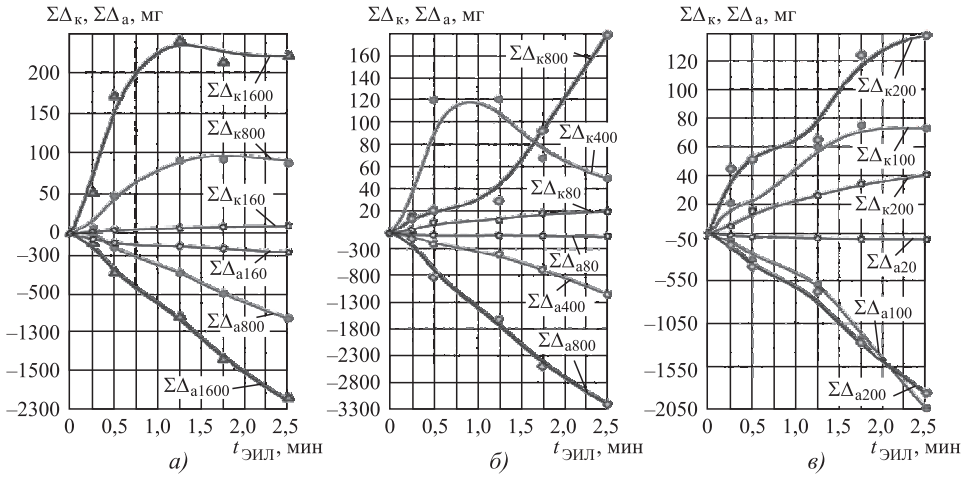



**Рис. 1. Изменение суммарной массы катода $\Sigma\Delta_к$ и анода $\Sigma\Delta_а$ от времени ЭИЛ $t_{ЭИЛ}$ стали 35 рением с энергией:**
*а* — $E$ = 0,11 Дж на частотах $f_{имп}$ = 160; 800; 1600 Гц; *б* — $E$ = 0,32 Дж на частотах $f_{имп}$ = 80; 400; 800 Гц; *в* — $E$ = 1,8 Дж на частотах $f_{имп}$ = 20; 100; 200 Гц

Получены зависимости суммарного коэффициента электромассопереноса ($\Sigma K_п$, %) при ЭИЛ стали 35 рением с технологическим током $I_{р.имп}$ = 1 20 А, длительностью разрядных импульсов $t_{имп}$ = 50 мкс и различными значениями энергии ($E$ = 0,11...1,8 Дж), частот в диапазоне 20...1600 Гц в зависимости от времени $t_{ЭИЛ}$ обработки для удельной площади поверхности 1 см$^2$ (рис. 2).

Определены полиноминальные и логарифмические уравнения линий тренда суммарного коэффициента электромассопереноса $\Sigma_{Kп}$

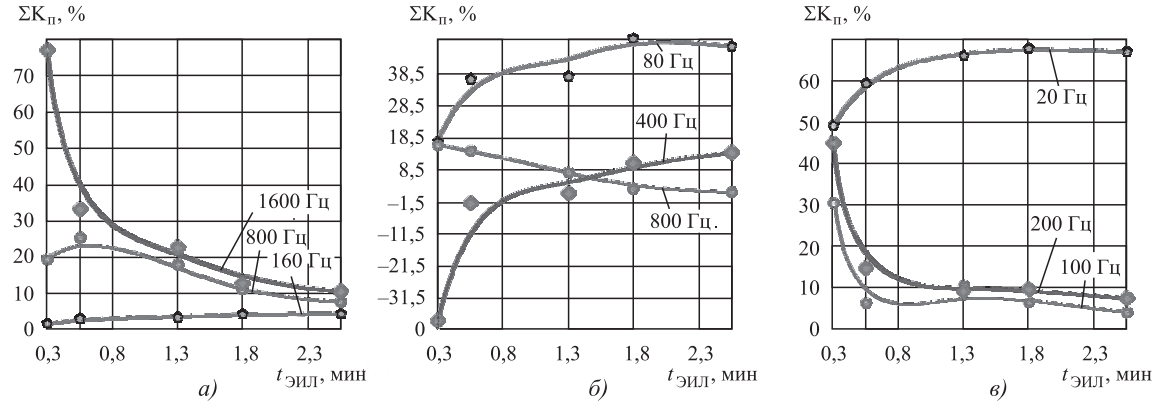



**Рис. 2. Временные зависимости суммарного коэффициента электромассопереноса $\Sigma K_п$ при ЭИЛ стали 35 рением:**
*а* — $E$ = 0,11 Дж при частотах $f_{имп}$ = 1600; 800; 200 Гц; *б* — $E$ = 0,32 Дж при частотах $f_{имп}$ = 800; 400; 80 Гц; *в* — $E$ = 1,8 Дж при частотах $f_{имп}$ = 200; 100; 20 Гц

при ЭИЛ удельной площади поверхности 1 см$^2$ в зависимости от длительности времени ЭИЛ до ($t_{ЭИЛ}$ = 2,5 мин) и изменении частот технологического тока ($f_{имп}$ = 20...1600 Гц) и энергии $E$ = = 0,11...1,8 Дж. Критерий достоверности полученных линий тренда $R^2$ изменения суммарного коэффициента электромассопереноса $\Sigma K_п$ при ЭИЛ стали 35 рением находится в пределах 0,9809 > > $R^2$ > 0,7536. Наибольший коэффициент электромассопереноса $\Sigma K_п$ наблюдался при ЭИЛ $t_{ЭИЛ}$ = = 2,5 мин с наибольшими значениями энергий ($E$ = 1,8...0,32 Дж) и наименьшими частотами ($f_{имп}$ = 20...80 Гц) и достигал значений, соответственно, $\Sigma K_п$ = 67,2 и 47,1 %, в то время, как наименьшее значение $\Sigma K_п$ наблюдалось при этих же значениях энергий при пониженных частотах и составляло $\Sigma K_п$ = 3,6...5,64 %.

Как видно из рис. 2, с увеличением времени ЭИЛ до 2,5 мин наблюдается, как правило, снижение коэффициента $\Sigma K_п$ за исключением ЭИЛ с использованием малых значений частот, при которых наблюдается его рост. Так, при $E$ = = 0,11; 0,32; 1,8 Дж и частотах, соответственно, $f_{имп}$ = 160; 80; 20 Гц, значения $\Sigma K_п$ возрастают за $t_{ЭИЛ}$ = = 2,5 мин в 2,3; 2,9; 1,4 раза. Во всех случаях заметны всплески высоких значений коэффициентов электромассопереноса в начальное время ЭИЛ (до $t_{ЭИЛ}$ = 0,3...0,5 мин). Это связано с явлением "залипания" электродов до начала образования "вторичной" структуры в ЛС и на поверхности анода, а также при формировании ЛС со сплошным ЭИЛ-покрытием.

Влияние изменения режимов ЭИЛ на формирование средней толщины ЛС $h_{ср.ЛС}$ показано на рис. 3. Наблюдается рост толщины $h_{ср.ЛС}$ с увеличением частоты импульсов $f_{имп}$ для каждого из диапазонов частот при неизмен-

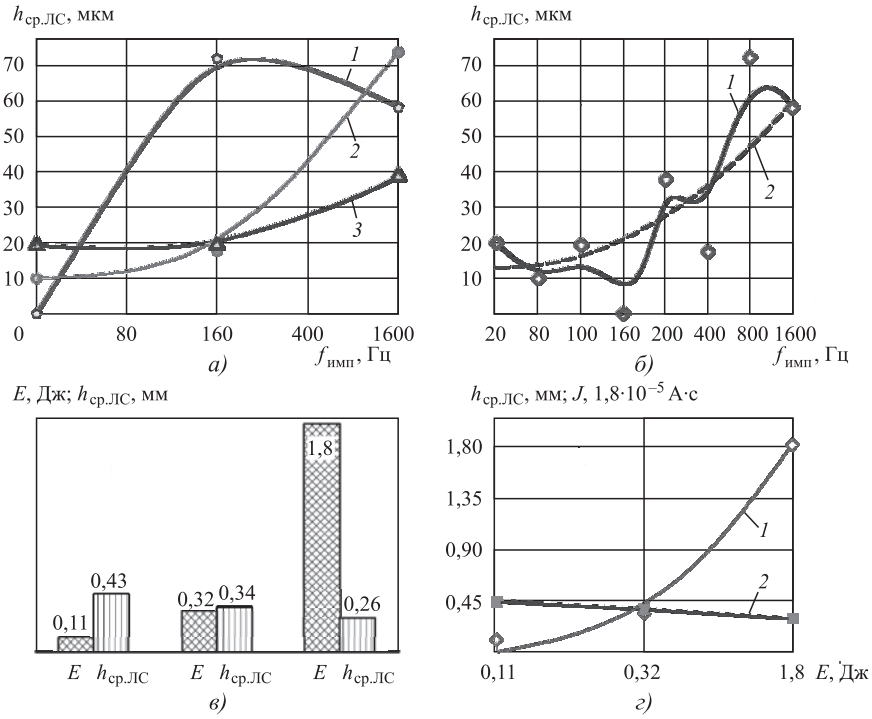



**Рис. 3. Зависимость величины ЛС $h_{ср.ЛС}$ от режимов ЭИЛ:**
*а* — при увеличении энергии $E$ и частоты импульсов $f_{имп}$: *1* — $E$ = 0,11 Дж, $f_{имп}$ = 160...1600 Гц; *2* — $E$ = 0,32, $f_{имп}$ = 80...800 Гц; *3* — $E$ = 1,8 Дж, $f_{имп}$ = 20...200 Гц; *б* — при увеличении частоты импульсов $f_{имп}$ в диапазоне 20...1600 Гц: *1* — кривая NURBS; *2* — полиноминальная; *в* — сравнительные диаграммы средней величины ЛС $h_{ср.ЛС}$ при изменении энергии $E$; *г* —тренды роста характеристики емкости электроискрового импульса $J$ (*1*) и снижения средней величины ЛС $h_{ср.ЛС}$ (*2*) при увеличении энергии импульсов в диапазоне $E$ = 0,11...1,8 Дж ($1{,}8 \cdot 10^{-5}$ — масштабный коэффициент)

ной энергии $E$ (рис. 3, *а*). При этом наибольшая средняя толщина $h_{ср.ЛС}$ получена при наименьших значениях энергии ($h_{ср.ЛС}$ = 74 мкм при $E$ = = 0,11 Дж), а меньшие — при наибольшей энергии $E$ = 1,8 Дж. Видно, что значения $h_{ср.ЛС}$ зависят от частот $f_{имп}$ (рис. 3, *б*) и изменяются в диапазоне значений от 0 до 74 мкм. Соотношение энергии $E$ и получаемой средней толщины $h_{ср.ЛС}$ (рис. 3, *в*) наглядно показывает тенденцию снижения значений $h_{ср.ЛС}$ при увеличении энергии $E$.

Получены полиноминальные и логарифмические линии тренда изменения средней толщины ЛС $h_{ср.(E)}$ и их уравнения в зависимости:

— от значений энергии $E$ и возрастании частот $f_{имп}$ (см. рис. 3, *а*):

$$h_{ср.(E\text{-}0,11)} = 58,29\ln f_{имп} + 8,516 \ (R^2 = 0,7197); \quad (1)$$

$$h_{ср.(E\text{-}0,32)} = -8,736 f_{имп} \ (R^2 = 0,9459); \quad (2)$$

$$h_{ср.(E\text{-}1,8)} = 9 f_{имп}^{\ 2} - 27 f_{имп} + 38 \ (R^2 = 1); \quad (3)$$

— от увеличения частоты импульсов $f_{имп}$ в диапазоне 20...1600 Гц (см. рис. 3, *б*):

$$h_{ср.ЛС} = -0,6347 f_{имп}^3 + 1,57 f_{имп}^2 - 42,843 f_{имп} + 56,746 \ (R^2 = 0,7537); \quad (4)$$

— сравнительные диаграммы тренда снижения средней толщины ЛС $h_{ЛС}$ при росте энергии $E$ (см. рис. 3, *в*);

— тренд снижения средней толщины ЛС $h_{ср.ЛС}$ от роста энергии $E$ ($E$ = 0,11...1,8 Дж) (см. рис. 3, *г*):

$$h_{ср.ЛС} = -0,085E + 0,15 \ (R^2 = 0,9988). \quad (5)$$

Критерий достоверности полученных линий тренда $R^2$ изменения среднего значения толщины ЛС при возрастании частоты импульсов $f_{имп}$ при ЭИЛ стали 35 рением находится в пределах $1 > R^2 > 0,7197$ (см. рис. 3, *а*), изменения среднего суммарного значения толщины ЛС от увеличения частоты импульсов $f_{имп}$ в полном диапазоне исследуемых частот 20...1600 Гц без учета влияния энергии $R^2 = 0,7537$ (см. рис. 3, *б*) и от изменения энергии в исследуемом диапазоне $E = 0,11...1,8$ Дж, $R^2 = 0,9988$ (см. рис. 3, *в*).

Следует отметить, что при некоторых соотношениях режимов обработки в начальный момент ЭИЛ до $t_{ЭИЛ}$ = 0,5...1,2 мин наблюдается эффект " залипания" анодного электрода, что обусловливает снижение коэффициента переноса $\Sigma K_п$. При этом наблюдаются значительное возрастание эрозии материала анода и снижение $\Sigma K_п$.

## Исследование структуры, свойств ЛС и эффективности ЭИЛ

Вид поверхности и микроструктура ЛС после ЭИЛ с использованием в качестве анодного материала рения показаны на рис. 4 (×1000).

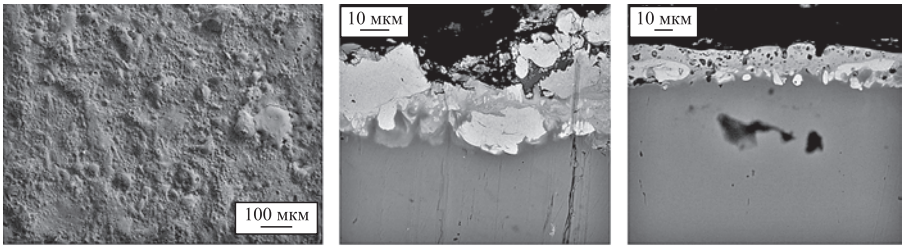
При формировании ЛС важной составляющей оценки ЭИЛ является эффективность ЭИЛ ($\gamma_{эфф}$), которая зависит от анодного материала и подложки, связана с различным характером их разрушения под действием импульсных термомеханических нагрузок, временем ЭИЛ, средним коэффициентом электромассопереноса ($K_{п.ср}$), полученными свойствами материала ЛС ($\gamma_{св.ЛС}$), в том числе с его толщиной ($h_{ср.ЛС}$), износостойкостью ($U$) и другими неучтенными показателями.

Получены значения показателей эффективности [5]:

$$\gamma_{ф.ЛС} = \Sigma\Delta_к t_{ЭИЛ} \Sigma K_{п.ср},$$

где $\gamma_{ф.ЛС}$ — показатель формирования ЛС; $\Sigma K_{п.ср} = \Sigma\Delta_{к.ср}/\Sigma\Delta_{а.ср}$; $\gamma_{эфф} = \Sigma\Delta_к t_{ЭИЛ} K_{п.ср} \gamma_{св.ЛС}$; $\gamma_{св.ЛС} = \gamma_{ср}/\gamma_{ЛС}$ — отношение свойств (в том числе толщины ЛС $h_{ср.ЛС}$, износостойкости, жаростойкости, твердости и т.д.) сравниваемого материала подложки и ЛС.

Некоторые показатели эффективности при ЭИЛ стали 35 рением приведены в таблице. Показатель $\gamma_{эфф}$ является обобщающим для составляющих его частных показателей $\Sigma\Delta_к$, $\Sigma\Delta_а$, $K_{п.ср}$, $h_{ср.ЛС}$, $\gamma_{ф.ЛС}$. Одним из важнейших среди них является показатель формирования ЛС ($\gamma_{ф.ЛС}$), который в значительной мере зависит от соотношения режимов обработки и, в первую очередь, от вариантов исследуемых значений энергии и частоты импульсов разрядного тока $E/f_{имп}$.




*а)* *б)* *в)*

**Рис. 4. Поверхность при ЭИЛ рением стали 35 (*а*) и микроструктура участков покрытия (*б*, *в*):**
*а* — $E$ = 0,11 Дж, $I_{имп}$ = 120 А; $t_{имп}$ = 50 мкс; $f_{имп}$ = 160 Гц; *б* — $E$ = = 0,11 Дж, $I_{р.имп}$ = 120 А; $t_{имп}$ = 50 мкс; $f_{имп}$ = 1600 Гц; *в* — $E$ = = 0,32 Дж, $I_{р.имп}$ = 120 А; $t_{имп}$ = 150 мкс; $f_{имп}$ = 80 Гц

**Показатели эффективности ЭИЛ стали 35 рением при $t_{ЭИЛ}$ = 2,5 мин; $I_{имп}$ = 120 А; $t_{имп}$ = 50 мкс и изменении энергии $E$ и частоты импульсов $f_{имп}$**

| $E$, Дж/ $f_{имп}$, Гц | $\Sigma\Delta_к$, мг | $\Sigma\Delta_а$, мг | $К_{п.ср}$, % | $h_{ср.ЛС}$, мм | $\gamma_{ф.ЛС}$ | $\gamma_{эфф}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,11/160 | 8,9 | 226,0 | 3,9 | 0,1 | 0,9 | 0,1 |
| 0,11/800 | 87,1 | 1122 | 7,8 | 72 | 17,0 | 1223 |
| 0,11/1600 | 221,7 | 2164 | 10,2 | 58 | 56,5 | 3279 |
| 0,32/40 | 19,2 | 40,8 | 47,06 | 10 | 22,6 | 226 |
| 0,32/400 | 50,5 | 1113 | 4,54 | 18 | 5,7 | 103 |
| 0,32/800 | 181,7 | 3219 | 5,64 | 74 | 25,6 | 1896 |
| 1,8/20 | 40,6 | 60,4 | 67,2 | 20 | 68,2 | 1364 |
| 1,8/100 | 72,9 | 2048 | 3,6 | 20 | 6,6 | 131 |
| 1,8/200 | 141,6 | 1842 | 7,7 | 38 | 27,3 | 1036 |

На основании сравнения численных значений, получены ряды приоритетных соотношений при ЭИЛ энергии и частоты импульсов $E/f_{имп}$ для достижения наиболее важных составляющих и показателей эффективности.

Ряд приоритетных соотношений энергии и частоты импульсов (А) для достижения наибольшего привеса $\Sigma\Delta_к$, мг: 0,11/1600 → 0,32/800 → → 1,8/200 → 0, 11/800 → 1, 8/100 → 0, 32/400 → → 1,8/20 → 0,32/40 → 0,11/160 — не совпадает с рядом (Б) эффективности по критерию формирования ЛС $\gamma_{ф.ЛС}$: 1,8/20 → 0, 11/1600 → 1, 8/200 → → 0,32/800 → 0, 32/40 → 0, 11/800 → 1, 8/100 → → 0,32/400 → 0,11/160; а также не совпадает с рядом (В) достижения наибольшей толщины ЛС $h_{ср.ЛС}$: 0,32/800 → 0, 11/800 → 0, 11/1600 → 1, 8/200 → → 1,8/20 → 1,8/100 → 0,32/400 → 0,32/40 → 0,11/160.

Но в значительной степени ряд (А) совпадает с рядом критерия свойств (Г), учитывающего получаемую среднюю толщину ЛС $\gamma_{hср.ЛС}$: 0,11/1600 → →0,32/800 → 1,8/20 → 0,11/800 → 1,8/200 → 0,32/40 → → 1,8/100 → 0,32/400 → 0,11/160.

Используя полученные "ряды эффективности" (А, Б, В, Г), можно прогнозировать достижения тех или иных параметров ЛС при ЭИЛ рением. Например, для достижения наибольшего привеса наилучшим вариантом является $E$ = 0,11 Дж при использовании частоты $f_{имп}$ = 1600 Гц (ниже при $E$ = 0,32 Дж и $f_{имп}$ = 800 Гц), в то время как по показателю достижения наибольшей толщины ЛС $\gamma_{hср.ЛС}$ лучше соотношение энергии и частоты ($E/f_{имп}$) = 0,32/800 (0,11/800 — на втором месте). Для достижения лучшего показателя общей эффективности ЭИЛ $\gamma_{эфф}$, включающего такие частные показатели, как $\Sigma\Delta_к$, $\Sigma\Delta_а$, $К_{п.ср}$, $h_{ср.ЛС}$, $\gamma_{ф.ЛС}$, наилучшими значениями будут $E$ = 0,11 Дж, $f_{имп}$ = 1 600 Гц (на втором месте $E$ = 0,32 Дж и $f_{имп}$ = 8 00 Гц). Для максимального показателя формирования ЛС $\gamma_{ф.ЛС}$ наилучшим соотношением является $E$ = 1,8 Дж, $f_{имп}$ = 20 Гц (на втором месте $E$ = 0,11 Дж и $f_{имп}$ = 1600 Гц).

## Выводы

1. Использование метода ЭИЛ отвечает новому вектору развития науки о материалах, ее важнейшему разделу — материалогии поверхности, включающему подразделы по изучению и повышению свойств исполнительных поверхностей изделий, что требует дальнейших исследований.

2. Представляют интерес дальнейшие исследования процесса ЭИЛ рением, в частности, уточнение режимов, повышающих суммарный привес катода $\Sigma\Delta_к$, коэффициент электромассопереноса $\Sigma К_п$, других показателей эффективности.

3. Полученные полиноминальные уравнения линий тренда изменения суммарного привеса катода $\Sigma\Delta_к$ в зависимости от длительности времени с достоверностью аппроксимации 0,9873 > $R^2$ > > 0,9041 показывают изменение кинетических показателей формирования ЛС при использовании рения для ЭИЛ стали 35 (в диапазоне режимов 1,8 > $E$ > 0,11 Дж и 1600 > $f_{имп}$ > 20 Гц).

4. С повышением частоты разрядных импульсов в диапазоне 1600 > $f_{имп}$ > 20 Гц наблюдается тренд увеличения толщины ЛС $h_{ср.ЛС}$, а с повышением энергии 1,8 > $E$ > 0,11 Дж, наоборот, тренд ее снижения.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **О новом** определении науки в связи с необходимостью решения глобальных проблем человечества, в том числе экологических / А.Д. Верхотуров, В.М. Макиенко, Б.А. Воронов, Л.А. Коневцов // Ученые записки КнАГТУ. 2012. № 3—1 (15). С. 86—93.
2. **Верхотуров А.Д., Воронов Б.А., Коневцов Л.А.** Энтропийно-экологическая материалогия // Экология промышленного производства. 2012. № 1. С. 5—15.
3. **Верхотуров А.Д., Макиенко В.М., Коневцов Л.А. и др.** Получение новых материалов в Дальневосточном регионе. В 2 ч. Ч. 1 / ред. А.Д. Верхотуров. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2013. 293 с.
4. **Щур Д.В., Помыткин А.П., Загинайченко С.Ю. и др.** Периодическая система элементов Д.И. Менделеева применительно к задачам материаловедения. Киев: типография КПИ, 2015. 1 л.
5. **Иванов В.И., Верхотуров А.Д., Коневцов Л.А.** Разработка критериев оценки эффективности формирования поверхностного слоя и его свойств при электроискровом легировании. Часть 1. Состояние вопроса. Кинетический и функциональный критерии эффективности формирования легированного слоя // Электронная обработка материалов. 2016. 52/6. С. 1—6.

УДК 621.375.826

**В.А. Ким, Аунг Нгве Тэйн**
*(Комсомольский-на-Амуре государственный университет)*
*E-mail: sinerg@mail.ru*

# Комбинированное лазерно-электроискровое упрочнение

*Выполнен количественный анализ поверхностных микроструктур, полученных последовательной обработкой электроискровым легированием различными легирующими электродами и импульсным лазерным излучением. Показано, что повышенная микротвердость поверхностных структур определяется их высокой диссипативной активностью в период взаимодействия материала с концентрированными энергетическими потоками.*

***Ключевые слова:*** *электроискровое легирование, импульсное лазерное излучение, микроструктура, микротвердость, диссипативные структуры, плотность границ, массоперенос.*

*The quantitative analysis of the superficial microstructures received by serial processing by electrospark alloying with various alloying electrodes and pulse laser radiation is performed. It is shown that the increased microhardness of superficial structures decides by their high dissipative activity during interaction of material on the concentrated power streams.*

***Keywords:*** *electrospark alloying, pulse laser radiation, microstructure, microhardness, dissipative structures, density of borders, mass transfer.*

## Введение

Взаимодействие материала с высококонцентрированными потоками энергии и активного вещества протекает в неравновесных условиях. Образующаяся при этом поверхностная структура развивается по синергетическому алгоритму и относится к категории диссипативных структур. Диссипативные структуры являются динамическими и существуют только в период взаимодействия материала с концентрированными энергетическими потоками. Функция диссипативных структур заключается в минимизации влияния внешних энергетических воздействий, преобразования их в теплоту и другие необратимые формы и отвода поглощенной энергии из зоны обработки по различным каналам энергомассопереноса [1—3].

Одним из активных каналов энергомассопереноса являются внутренние границы раздела фаз и зерен [4]. Внутренние границы кристаллизуются в последнюю очередь, оставаясь относительно длительное время жидкофазными каналами диффузионного и конвективного массопереноса. После кристаллизации они сохраняют высокую диффузионную активность в твердофазной системе. Внутренние границы характеризуются повышенной величиной поверхностной энергии [5]. Развитость или суммарная площадь поверхности внутренних границ определяются свободной энергией, поглощенной материалом при воздействии на него концентрированным энергетическим потоком.

Строение диссипативной структуры наследственно сохраняется после ее остывания, при этом степень развитости внутренних границ определяет их способность блокировать скользящие дислокации при пластической деформации и рассеивают поглощенную внутреннюю энергию при эксплуатации материала за счет работы внутреннего трения. Следовательно, развитость внутренних границ определяет диссипативные свойства поверхностных структур при взаимодействии материала с концентрированными потоками энергии и степень упрочнения модифицированных поверхностей.

В статье представлены результаты количественного анализа строения поверхностных структур, полученных электроискровым легированием и последующей импульсной лазерной обработкой, раскрывающие их диссипативные свойства и упрочнение.

## Методика проведения исследований

Образцы из сырой стали 15ХМ подвергали электроискровому легированию с помощью установки ЭФИ-4 легирующими электродами из сплавов ВК8 и ОТ4. Затем полученный поверхностный слой облучали импульсным лазерным воздействием на технологическом лазере RLS-300.

Энергию единичного искрового разряда определяли по формуле

$$E = k\frac{CU^2}{2},$$

где $C$ — емкость конденсаторов;

$U$ — напряжение зарядки конденсаторов;

$k$ — коэффициент разряда.

Удельную энергию лазерного импульса вычисляли по формуле

$$W = \frac{4E}{\pi d^2},$$

где $E$ — энергия единичного лазерного импульса;

$d$ — диаметр пятна лазерного воздействия.

Режимы электроискрового легирования и последующей лазерной обработки приведены в таблице.

Травление металлографических шлифов осуществляли 5%-ным раствором азотной кислоты в спирте. Изображения микроструктур получали с помощью металлографического микроскопа Nikon 200A при увеличениях 400 и 1000 крат.

**Режимы упрочнения**

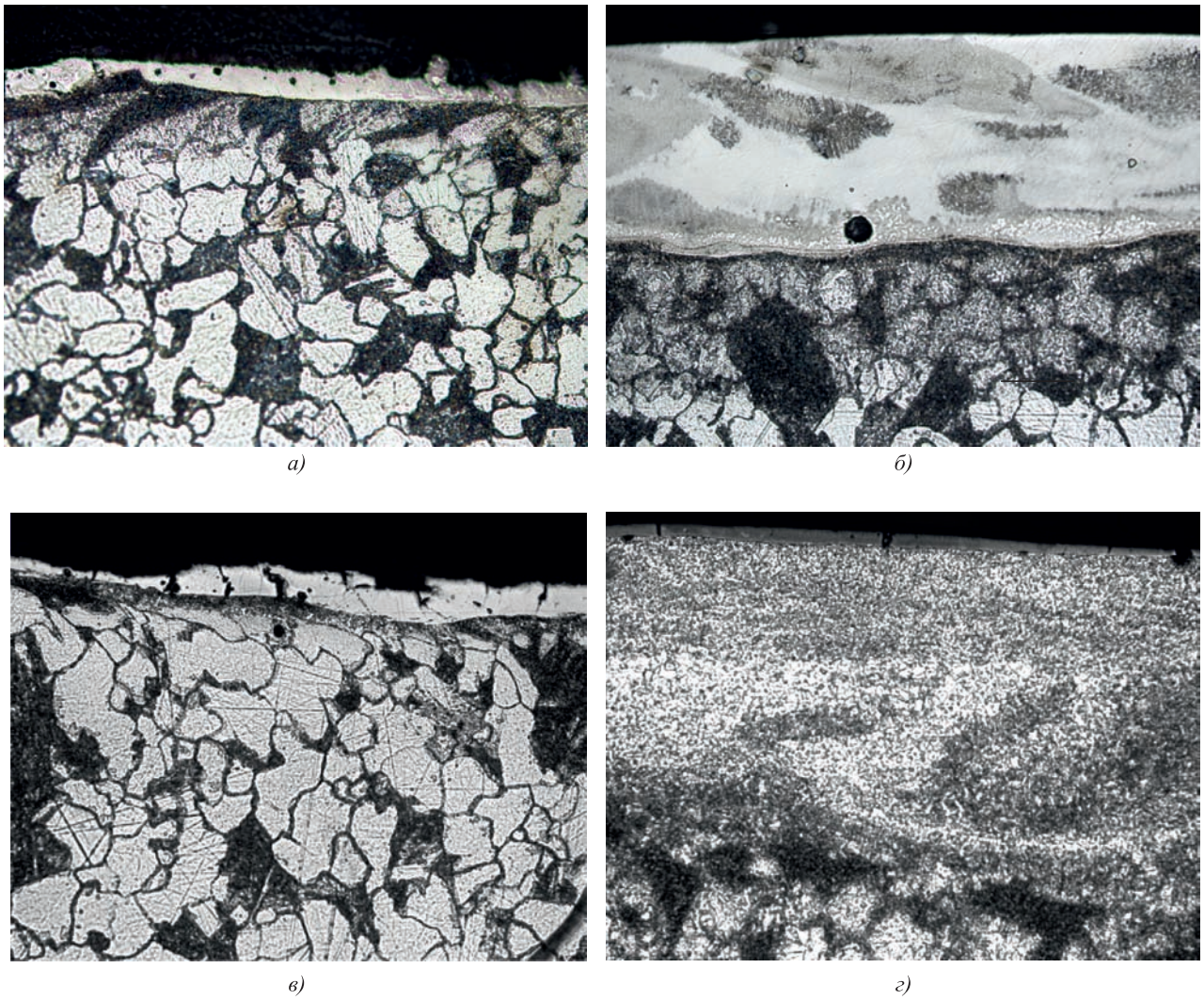
| Материал электрода | Электроискровое легирование | | | | Импульсная лазерная обработка | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C$, мкФ | $U$, В | $E$, Дж | $U_н$, В | $t$, мс | $E$, Дж | $d$, мм | $W$, Дж/см$^2$ |
| ОТ4 | 400 | 18 | 1,44 | 450 | 1,0 | 5,3 | 0,2 | 168,790 |
| ВК8 | | | | | 2,0 | 11,0 | | 350,320 |

Примечание. $U_н$ — напряжение накачки квантрона.

Микротвердость измеряли на микротвердомере HMV (Shimadzu) при нагрузке 0,49 Н.

## Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены микроструктуры упрочненных поверхностных слоев, полученных



*а)* *б)* *в)* *г)*

**Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя после электроискрового легирования (*а*, *в*) и последующей лазерной обработки (*б*, *г*):**
*а* — легирующий электрод из ВК8; *в* — ОТ4

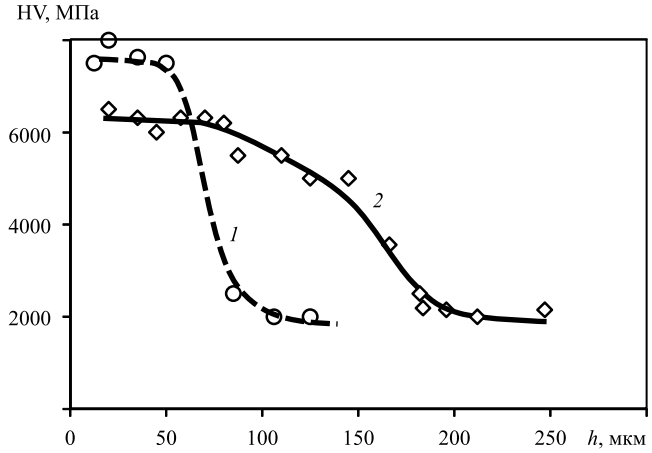



**Рис. 2. Микротвердость поверхностного слоя после электроискрового легирования электродом из ВК8 (*1*) и последующей лазерной обработки (*2*)**

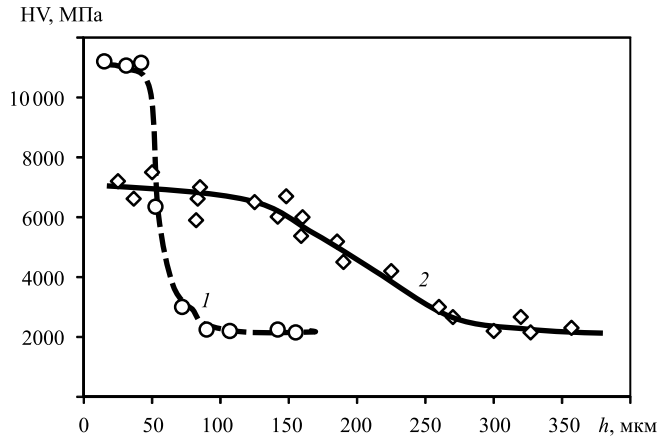



**Рис. 3 . Микротвердость поверхностного слоя после электроискрового легирования электродом из ОТ4 (*1*) и последующей лазерной обработки (*2*)**

электроискровым легированием (рис. 1 , *а*, *в*) и последующей импульсной лазерной обработкой (рис. 1 , *б*, *г*). Толщина покрытия, получаемого электроискровым легированием, в среднем составляет 5,0...15,0 мкм. Между покрытием и подложкой выделяется граница с четким очертанием, это указывает на то, что плавление охватывало микролокальные области при низкой активности микрометаллургических процессов. Зона термического влияния хорошо выявляется по степени темного оттенка. Ширина этой зоны выше при легировании твердосплавным электродом из ВК8.

Покрытие, полученное электроискровым способом, является источником легирующих элементов и поверхностью с высокой светопоглощающей способностью. Высокая плотность дефектов кристаллического строения в самом покрытии и нижележащих слоев приводит к снижению температур фазово-структурных превращений. Повышенная светопоглощающая способность формирует мощный тепловой источник как в период лазерного воздействия, так и после его завершения. Активность этого источника сохраняется до полной кристаллизации расплавленного слоя и его охлаждения до температуры полиморфных превращений. В результате процессы структурных превращений при комбинированном воздействии на поверхность твердого тела охватывают более глубинные слои, в том числе, область развития упрочненных закалочных структур.

Зона термического влияния после лазерной обработки модифицируется за счет диффузионных процессов, инициированных как высокой концентрацией легирующих элементов, так и градиентом температур и термических напряжений. Коэффициент диффузии в таких условиях возрастает на несколько порядков [6]. Микроструктура зоны термического влияния отличается от исходной более мелким зерном, расплывчатыми межзеренными границами, повышенной плотностью субзеренных границ и более темным оттенком. Это все указывает на повышенные значения свободной энергии микроструктурного состояния или химического потенциала.

На рис. 2 и 3 представлены распределения микротвердости поверхностных слоев, полученных в результате электроискрового легирования и последующей импульсной лазерной обработки.

Эффективность упрочнения методом совместной электроискровой и лазерной обработки очевидна, при этом в качестве легирующего электрода можно использовать любые токопроводящие материалы. При выборе таких материалов критерий Палатника теряет свой приоритет, и главным фактором становится эффективность легирующего элемента в процессах упрочнения и поверхностного модифицирования. Предлагаемый способ может быть широко использован для формирования износостойких рабочих поверхностей деталей машин и режущих инструментов.

## Выводы

Покрытия, создаваемые электроискровым легированием, образуют активный источник легирующих элементов и светового поглощения при последующей лазерной обработке.

Микротвердость поверхностного слоя, полученного совместным воздействием электроискрового легирования и лазерной обработкой, существенно превышает микротвердость после лазерной обработки как по величине, так и по глубине проникновения.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михэилеску И.Н.** Взаимодействие лазерного излучения с металлами. М.: Наука, 1988. 537 с.
2. **Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д.** Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Конспект лекций. Часть I. Поглощение лазерного излучения в веществе / под общей редакцией В.П. Вейко. СПб.: СПб ГУ ИТМО, 2008. 141 с.
3. **Чудина О.В.** Комбинированные методы поверхностного упрочнения с применением лазерного нагрева. Теория и технология. М.: МАДИ (ГТУ), 2003. 248 с.
4. **Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж.** Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Москва—Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотичная динамика", 2001. 116 с.
5. **Балахонов Р.Р., Болеста А.В., Бондарь М.П. и др.** Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / отв. ред. В.Е. Панин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 520 с.
6. **Уманский Я.С., Скаков Ю.А.** Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. М.: Атомиздат, 1978. 353 с.
7. **Ким В.А.** Самоорганизация в процессах упрочнения, трения и изнашивания режущего инструмента. Владивосток: Дальнаука, 2001. 203 с.


УДК 622.765+535.2

**Н.А. Леоненко**
*(Институт горного дела ДВО РАН, г. Хабаровск)*
*E-mail: leonenko@igd.khv.ru*

# Лазерные технологии в обработке минерального сырья

*Рассмотрена возможность применения лазерных технологий для переработки минерального сырья. Проанализированы эффекты взаимодействия лазерного излучения с рудными минералами из дальневосточных месторождений. Выявлена возможность идентификации и дальнейшего извлечения трудноизвлекаемых форм золота и серебра на поверхности оплавленной матрицы минерала.*

***Ключевые слова:*** *лазер, излучение, ультрадисперсное золото.*

*The possibility of using of laser technologies ies for the processing of mineral raw material is considered. The effects for the interaction of laser radiation with ore minerals from the Far Eastern deposits are analyzed. The possibility of identification and further extraction of hard-to-recover forms of gold and silver on the surface of the melted matrix of the mineral is revealed.*

***Keywords:*** *laser, radiation, ultrafine gold.*

Широкое применение и совершенствование лазерных технологий (ЛТ) в экономике наиболее развитых стран является глобальной тенденцией мирового развития. До настоящего времени выполнен большой объем исследований по применению лазеров в обработке материалов, сформированы основные научные направления, получен большой объем материалов по работе лазерной техники в промышленности. Использование ЛТ имеет решающее значение для повышения производительности труда и конкурентоспособности национальной экономики, расширения возможностей ее интеграции в мировую экономическую систему. Лазерная обработка материалов — одна из тех технологий, которые определяют современный уровень производства в промышленно развитых странах [1—3]. Отличительные особенности применения лазеров в производстве — высокие качество получаемых изделий и производительность процессов, экономия людских и материальных ресурсов, экологическая чистота.

Мощный толчок сектору рынка, включающему лазерную обработку материалов, дали волоконные лазеры малой и высокой мощности. В 2012 г. на рынок вышли четыре новые компании — поставщики источников излучения, которые пытаются конкурировать с признанным лидером в этой области — IPG Photonics Corporation. В настоящее время лазеры для обработки материалов демонстрируют максимальную динамику роста как на международном, так и на российском рынках. По данным LaserMarketsResearch с 2008 по 2016 г. объем мирового рынка лазеров вырос с 6,57 до 10,408 млрд долларов. В 2016 г. доля лазеров, ис-

**Сравнение лазеров различных типов. Преимущества волоконных лазеров***

| Параметр | Для использования в промышленности | $CO_2$-лазеры | YAG-Nd с ламповой накачкой | YAG-Nd с диодной накачкой | Диодные лазеры | Волоконные лазеры |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Выходная мощность, кВт | 1...30 | 1...30 | 1...5 | 1...4 | 1...4 | 1...30 |
| Длина волны, мкм | Минимально возможная | 10,6 | 1,064 | 1,064 или 1,03 | 0,8...0,98 | 1,07 |
| BPP**, мм·мрад | < 10 | 3...6 | 22 | 22 | > 200 | 1,3...14 |
| КПД, % | > 20 | 8...10 | 2...3 | 4...6 | 25...30 | 20...25 |
| Дальность доставки излучения волокном, м | 10...300 | Отсутствует | 20...40 | 20...40 | 10...50 | 10..300 |
| Стабильность выходной мощности | Максимально возможная | Низкая | | | Высокая | Очень высокая |
| Чувствительность к обратному отражению | Минимально возможная | Высокая | | | Низкая | |
| Занимаемая площадь, м$^2$ | | 10...20 | 11 | 9 | 4 | 0,5 |
| Стоимость монтажа, отн. ед. | | 1 | 1 | 0,8 | 0,2 | < 0,05 |
| Стоимость эксплуатации, отн. ед. | | 0,5 | 1 | 0,6 | 0,2 | 0,13 |
| Стоимость обслуживания, отн. ед. | | 1...1,5 | 1 | 4...12 | 4...10 | 0,1 |
| Срок службы ламп или лазерных диодов, ч | Максимально возможный | — | 300...500 | 2000...5000 | 2000...5000 | >50 000 |

*http://www.ntoire=polus.ru/apps_lasers.html.

**Beam Parameter Product — произведение радиуса пучка на его угловую расходимость в дальнем поле. Чем выше значение BBP, тем ниже качество пучка.

пользуемых при обработке материалов, на глобальном рынке составила 39 %. Российский лазерный рынок с 2008 по 2016 г. вырос в 6,13 раза: с 213 до 1304,8 млн долларов. Наибольший рост за это время показали лазеры для обработки материалов. В 2016 г. на них пришелся 41 % от общего объема рынка. В таблице приведено сравнение различных технологических источников лазерного излучения, которые применяются в настоящее время в процессах обработки материалов.

Среди разработок новых технологических процессов большое место занимают комбинированные методы обработки, где воздействие лазерного излучения совмещено с другими технологическими процессами. Известны работы в нашей стране и за рубежом, посвященные скоростной лазерной обработке поверхности электротехнических сталей и сплавов для изменения электромагнитных свойств [4]. Большой интерес представляют процессы, основанные на инициировании химических реакций на поверхности материалов, в частности, реакций восстановления металлов, синтеза нитридов, карбидов и других соединений.

**Цель работы** — изучение возможности извлечения золота при комплексной переработке минерального сырья. Автором исследован рудный золотосодержащий полиметаллический сульфидный концентрат, содержащий тяжелые металлы: Pb, Au, Ag, а также более легкие элементы: щелочные, щелочноземельные металлы, железо, мышьяк и др. Рудный мелкодисперсный объект исследован методом растровой электронной микроскопии. Растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализатором (РЭМ-РСМА-анализ) показала наличие в исходном образце сульфидных минералов — спектры 1—3, а также наличие таких металлов, как свинец, мышьяк, железо (рис. 1).

Установлены гипотетические формулы элементного состава в локальных областях минералогических объектов из данных энергодисперсионного анализа, которые изображены на рис. 1—4.

Расчет каждого элемента представлен из данных энергодисперсионного анализа по формуле

$$N = \frac{\%\ \text{мас.}}{\%\ \text{ат.}} M,$$

где $N$ — число атомов каждого элемента;

% мас., % ат. — массовый и атомный проценты из данных энергодисперсионного состава;

$M$ — молекулярная масса рассчитываемого элементного состава.

Обработку дисперсного образца с размерами частиц менее 0,25 мм проводили в графитовой кювете иттербиевым волоконным лазером ЛС-06 с диод-

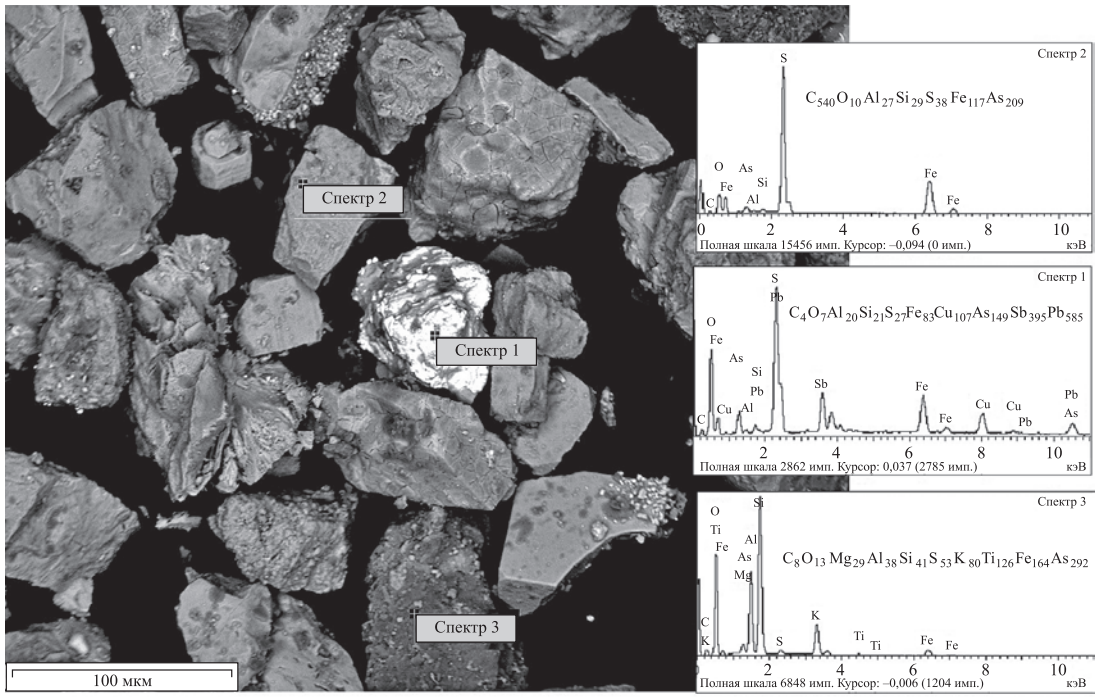



**Рис. 1. Исходный рудный золотосодержащий полиметаллический сульфидный образец**

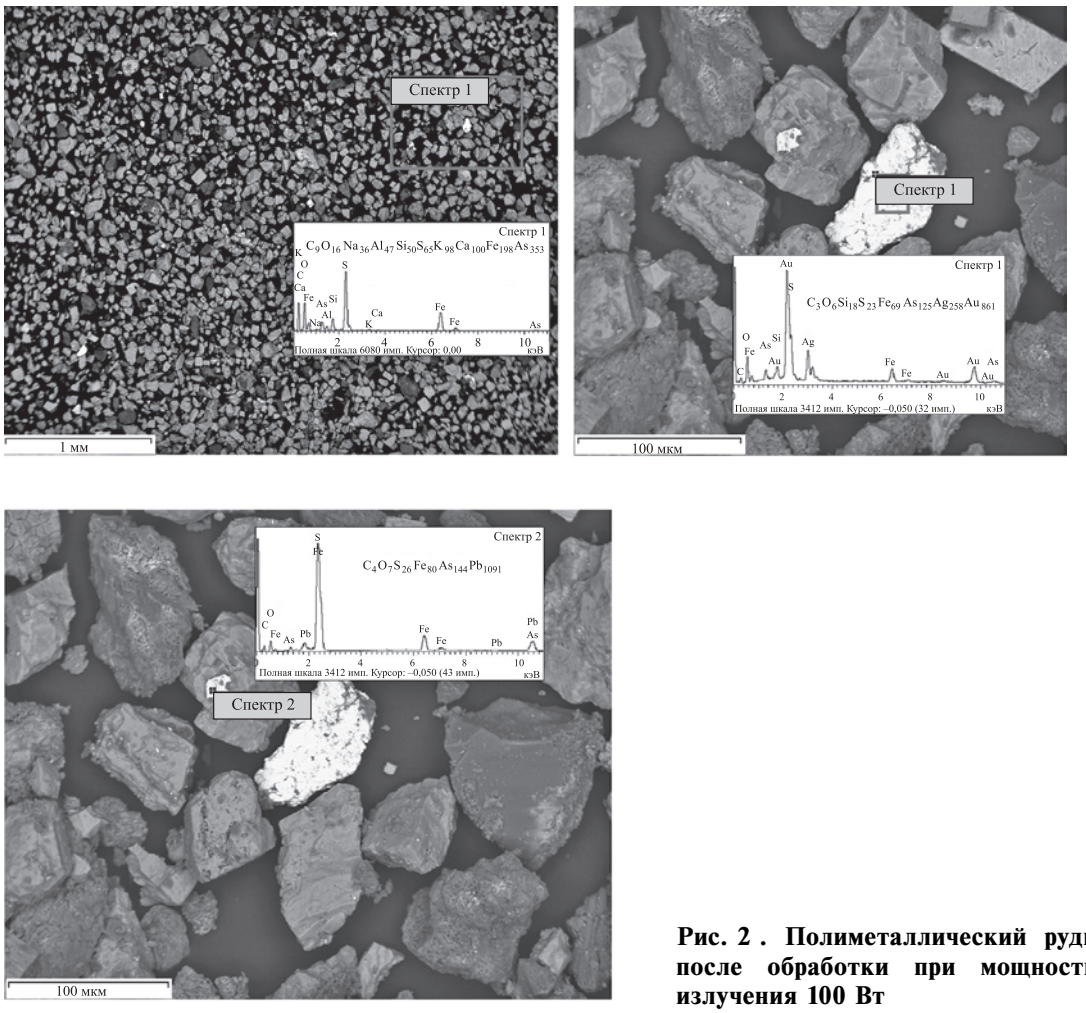



**Рис. 2 . Полиметаллический рудный образец после обработки при мощности лазерного излучения 100 Вт**

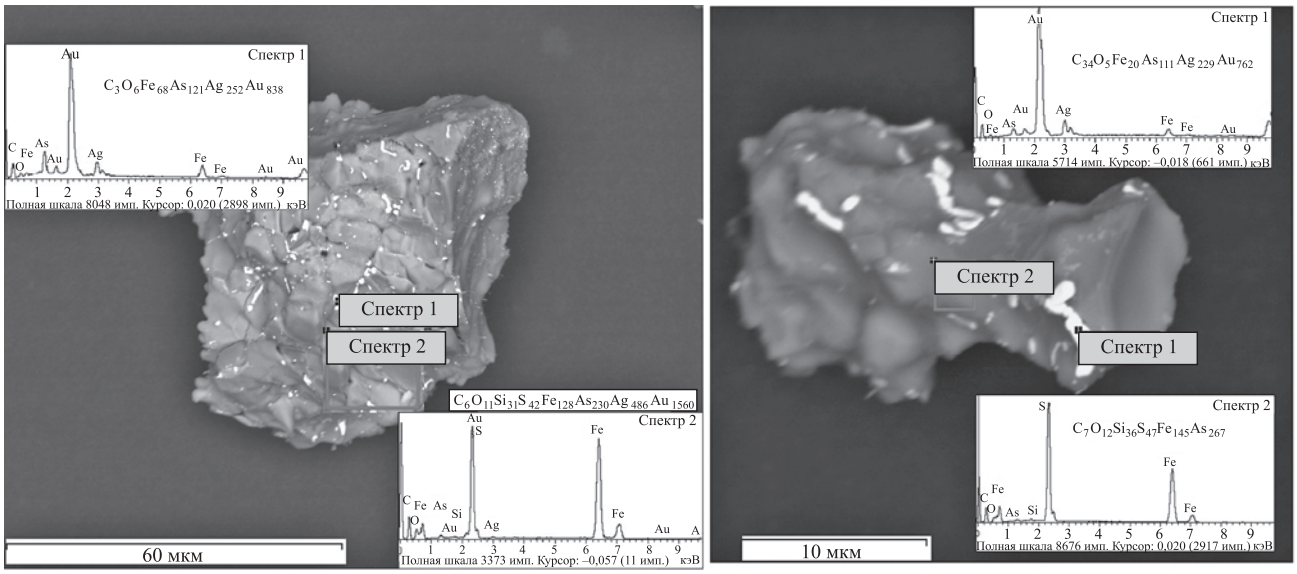



**Рис. 3. Полиметаллический рудный образец после обработки при мощности лазерного излучения 200 Вт**

ной накачкой при мощности выходного излучения 100...250 Вт. Оптические характеристики экспериментальной установки: максимальная мощность после выходного коннектора 600 Вт; режим работы лазерной установки непрерывный; частота модуляции выходной мощности до 5 кГц; спектральная ширина 4 нм; длина волны $\lambda = 1070$ нм; выходной коннектор IPG Laser, QBH-типа, 50 мкм. Отметим, что коэффициент полезного действия данной силовой лазерной установки составляет 25...30 %.

Диаметр расфокусированного лазерного излучения на поверхности дисперсной фракции составил 8 ,0 мм. После лазерной обработки исходного дисперсного образца образовывались поверхностно-неоднородные спеки. Полученные спеки-объекты изучали методом растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализатором. РЭМ-РСМА-анализ показал наличие в образцах после лазерной обработки при 100, 200 и 250 Вт таких элементов, как золото и серебро.

В результате скоростной лазерной обработки при 200 и 250 Вт полиметаллические сульфидные золотосодержащие минералы размерами менее 100 мкм растрескивались и на поверхности объектов идентифицировалось золото и серебро, что показано на рис. 2—4.

Таким образом, лазерная обработка минерального сырья подтверждает возможность применения лазерных технологий для переработки минерального сырья. Это позволит эффективно решать задачи комплексного извлечения полезных компонентов из техногенного, трудноизвлекаемого сырья [5].

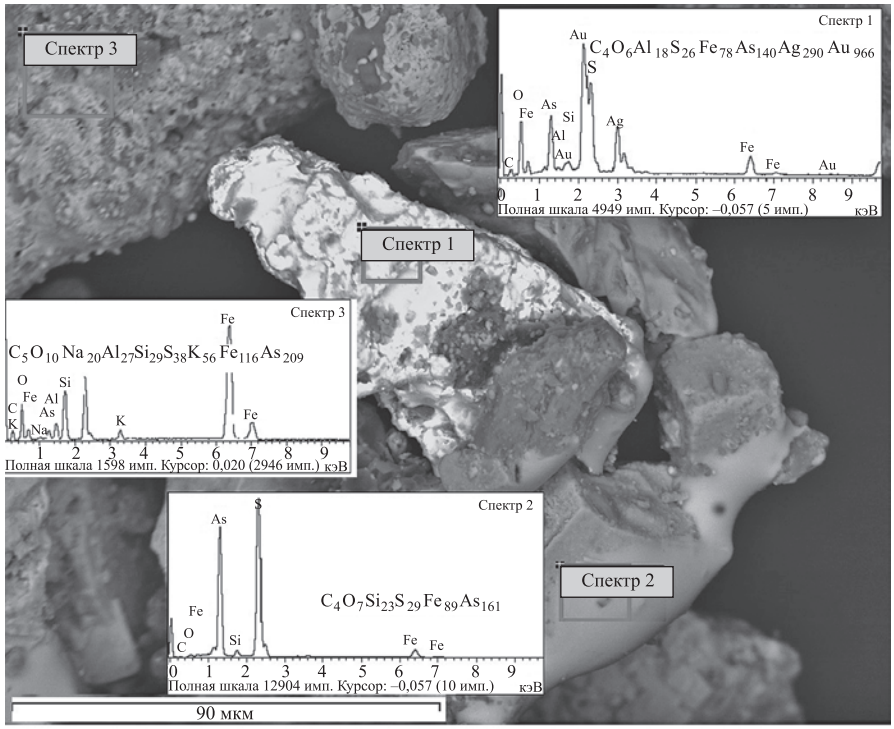



**Рис. 4. Полиметаллический рудный образец после обработки при мощности лазерного излучения 250 Вт**

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Казакевич В.С., Яресько С.И.** Тенденции развития рынка лазерных технологий для решения задач лазерной обработки материалов. Часть 1. Мировой лазерный рынок // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 4. С. 266—275.
2. **Аполлонов В.В.** Силовая оптика // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. № 2. С. 102—121.
3. **Аполлонов В.В.** Лазеры для промышленного, научного и экологического использования // Молекулярные лазеры высокой энергии. Серия Springer в оптических науках, Т. 201. Springer, Cham. 2016. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-319-33359-5_47 (дата обращения 24.11.2017)
4. **Верхотуров А.Д., Шпилев А.М., Евстигнеев А.И.** Основы материалогии. Владивосток: Дальнаука, 2012. 21 с.
5. **Leonenko N.A., Vanina E.A., Veselova E.M., Kapustina G.G.** Nonlinear effects of laser radiation and physical model of laser agglomeration process // Russian Journal of General Chemistry. 2013. Vol. 83. No. 13. P. 2759—2764.


УДК 621.762; 537.523.4

**С.А. Пячин, А.А. Бурков, Н.М. Власова, Е.А. Кириченко, М.А. Кулик**
*(Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, г. Хабаровск)*
*E-mail: pyachin@mail.ru*

# Сравнение свойств электроискровых $Ti_3Al$—X-покрытий на титановых сплавах

*Обобщены результаты исследований фазовых составов, физико-механических и защитных свойств электроискровых покрытий, полученных из алюминида титана $Ti_3Al$ с добавками различных соединений (оксида алюминия, карбидов вольфрама, титана, бора, кремния). Показано, что наибольшей износостойкостью при трении скольжения по сравнению с титановой подложкой обладают $Ti_3Al$-покрытия с 15 % мас. добавками $B_4C$ и SiC. Среди исследованных материалов покрытия $Ti_3Al$—5 % $B_4C$, $Ti_3Al$—10 % $B_4C$, $Ti_3Al$—2 % $Al_2O_3$ наиболее эффективно защищают титановые сплавы от окисления на воздухе при воздействии высоких температур.*

***Ключевые слова:*** *электроискровое легирование, покрытие, алюминиды титана, фазовый состав, микротвердость, износостойкость, жаростойкость.*

*The results of phase compositions, physical-mechanical and protective properties of electrospark coatings created from $Ti_3Al$ titanium aluminide with additives of various compounds (aluminum oxide, tungsten carbide, titanium carbide, boron carbide, silicon carbide) are generalized. It is shown that $Ti_3Al$-coatings with 15 % wt. additives of $B_4C$ and SiC have the highest wear resistance at sliding friction in comparison with titanium substrate. Among the studied materials, the coatings $Ti_3Al$—5 % $B_4C$, $Ti_3Al$—10 % $B_4C$ and $Ti_3Al$—2 % $Al_2O_3$ protect the titanium alloys most effectively from oxidation in air at high temperatures.*

***Keywords:*** *electrospark alloying, coating, titanium aluminides, phase composition, microhardness, wear resistance, heat resistance.*

## Введение

Сплавы титана и алюминия обладают уникальными свойствами: высокой температурой плавления, малой плотностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и невысокой стоимостью. Они эффективны в качестве покрытий для защиты титановых сплавов от износа, высокотемпературного окисления и электрохимической коррозии.

Электроискровое легирование — простой и эффективный способ нанесения слоев из проводящих материалов за счет переноса вещества анода на катод в условиях многократного импульсного воздействия электрических разрядов в газах [Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995. 282 с.]. В работе [1] на многочисленных примерах показано, что прочностные и антикоррозионные характеристики титановых сплавов можно улучшить осаждением электроискровых покрытий. Ключевым моментом для придания определенных свойств модифицированной электроискровой обработкой поверхности является выбор легирующего анодного материала. Среди алюминидов титана интерметаллид $Ti_3Al$ наиболее прочный. Коэффициент его термического расширения близок к титану, поэтому покрытия из $Ti_3Al$ характеризуются хорошей адгезией с титановой подложкой. Преимущества $Ti_3Al$ в качестве перспективного электродного материала подтвердили исследования по получению покрытий методом электроискрового легирования из алюми-

нидов титана с различными стехиометрическими соотношениями ($Ti_3Al$, TiAl, $TiAl_3$) [2].

Свойства интерметаллидных покрытий могут быть улучшены добавлением фаз дисперсного упрочнения. Известно, что за счет включений оксида алюминия в Ti—Al-поверхностном слое на титановом сплаве Ti —47Al—Cr—2Nb—0,15B его жаростойкость увеличивается в несколько раз [3]. Твердость покрытий системы Ti—Al—Si выше, чем у покрытия Ti—Al, что связано с формированием силицида $Ti_5Si_3$ [4]. Микротвердость композиционных интерметаллидных покрытий, полученных на титановом сплаве Ti6Al4V лазерной наплавкой смеси никеля и карбида бора, повышается с ростом концентрации $B_4C$, а вязкость разрушения и объем износа уменьшаются [5]. Ранее авторами были проведены исследования формирования покрытий из алюминида $Ti_3Al$ с добавками тугоплавких соединений ($Al_2O_3$, WC, TiC, $B_4C$, SiC) на титановых сплавах методом электроискрового легирования. В данной работе приведены обобщенные результаты этих работ и сравнительный анализ составов, физико-механических и антикоррозионных свойств созданных композиционных покрытий.

## Материалы и методы исследований

**Изготовление электродов.** Электродные материалы получены из смесей порошков титана, алюминия и добавок, указанных в таблице. Порошки смешивали в шаровой мельнице РМ 400 в течение 4 ч, а затем спекали при температуре 1400 °С в течение 3 ч в вакууме с остаточным давлением 1,3 Па. После нагрева образцы охлаждали, не вынимая из печи. Интерметаллидные сплавы были изготовлены в форме брусков размерами 4×4×40 мм, что позволяло их использовать в качестве анодов без дополнительной обработки. Их фазовые составы представлены в таблице. Цифра в конце обозначения образца соответствует массовой доле добавки. Можно заметить, что в некоторых сплавах присутствуют фазы, которых не было в исходных смесях порошков. Например, в электродах серии ТААО и ТАВК присутствуют $Ti_2AlN$ и TiO, в электродах серии ТАБК — Ti C, Ti $B_2$ и $Ti_4Al_2C_2$, а в электродах серии ТАСК — TiC, $TiSi_2$ и $Ti_4Al_2C_2$. Эти фазы образовались в результате химического взаимодействия азота и кислорода воздуха с титаном и алюминием, а также за счет разложения карбидов и в условиях высокотемпературного нагрева.

***Нанесение покрытий.*** Электроискровые покрытия были получены с использованием установки I MES-40 с ручным электромагнитным вибратором и генератором импульсов тока. Покрытия нанесли на подложки из титанового сплава ВТ1-0 (% мас.: Ti — 9 5,5; H — 3 ,5; O — 0 ,3; Si — 0,1; Fe — 0,1; C — 0,1), ВТ20 (% мас.: Ti — 80; Al — 6; Zr — 2; V — 1; Mo — 1), Ti6Al4V (% мас.: Ti — 88,1...90,4; Al — 5,5...6,75; V — 3,5...4,5; Fe — 0,4; O — 0,1). Подложки имели цилиндрическую форму диаметром 12 мм и высотой 5 мм. Параметры электроискровой обработки: частота повторения импульсов тока 1 кГц, длительность импульсов 100 мкс, амплитуда импульсов тока (110±10) А; напряжение между электродами (30±5) В. Продолжительность осаждения покрытий 2...12 мин. Во время нанесения покрытий электроды обдували аргоном, чтобы избежать интенсивного окисления металлов.

**Составы смесей порошков и соответствующих им электродов и электроискровых покрытий**

| Обозначение | Соотношение между компонентами смесей порошков, % мас. | Электрод | Покрытие |
|---|---|---|---|
| ТА | 84,2 Ti; 15,8 Al | $Ti_3Al$ | $Ti_3Al$, Ti, TiN* |
| ТААО1 | 83,3 Ti; 15,7 Al; 1 $Al_2O_3$ | $Ti_3Al$, $Ti_2AlN$, $Al_2O_3$, TiO | $Ti_3Al$, $Al_2O_3$, TiN** |
| ТААО2 | 82,5 Ti; 15,5 Al; 2 $Al_2O_3$ | | |
| ТААО10 | 75,8 Ti; 14,2 Al; 10 $Al_2O_3$ | | |
| ТАВК5 | 80 Ti; 15 Al; 5 WC | $Ti_3Al$, $Ti_2AlN$, WC, $Al_2O_3$, W, TiO | $Ti_3Al$, TiN, Ti, $Al_2O_3$** |
| ТАВК10 | 75,8 Ti; 14,2 Al; 10 WC | | |
| ТАТК10 | 75,8 Ti; 14,2 Al; 10 TiC | $Ti_3Al$, TiC, $Ti_2Al$, $Al_2O_3$, Ti | TiC, TiAl, $Al_2O_3$** |
| ТАБК5 | 80 Ti; 15 Al; 5 $B_4C$ | $Ti_3Al$, TiC, $TiB_2$, $Ti_4Al_2C_2$ | $Ti_3Al$, TiB, $TiB_2$, Ti*** |
| ТАБК10 | 75,8 Ti; 14,2 Al; 10 $B_4C$ | | |
| ТАБК15 | 71,6 Ti; 13,4 Al; 15 $B_4C$ | | |
| ТАСК5 | 80 Ti; 15 Al; 5 SiC | $Ti_3Al$, SiC, $Ti_9Al_{23}$, TiC, $TiSi_2$, $Ti_4Al_2C_2$ | $Ti_3Al$, TiC, $Ti_5Si_3$*** |
| ТАСК10 | 75,8 Ti; 14,2 Al; 10 SiC | | |
| ТАСК15 | 71,6 Ti; 13,4 Al; 15 SiC | | |

Примечание. Подложка: *ВТ1-0, **ВТ20, ***Ti6Al4V.

***Методы исследований.*** Фазовый состав полученных покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Cu $K_\alpha$-излучении. Для идентификации линий рентгенограмм применены программный пакет PDWin (НПП "Буревестник") и база рентгенодифракционных данных PDF-2. Микротвердость образцов по методу Виккерса измеряли с использованием твердомера ПМТ-3М с нагрузкой 0,5 Н. Износостойкость покрытий определяли двумя методами. В первом случае образцы истирали вращающимся корундовым шариком диаметром 10 мм со скоростью 25 м/мин при нагрузке 0,07 Н с применением суспензии из абразивного порошка $Al_2O_3$ в соляровом масле. Во втором случае триботехнические испытания проводили в соответствии со

стандартом ASTM G99-04 в режиме скольжения образца по диску из быстрорежущей стали Р6М5 без смазки. Частота вращения диска 720 мин$^{-1}$, что соответствует движению истираемого образца относительно диска с линейной скоростью 1,9 м/с. Нагрузка на испытуемый образец 25 Н. Потерю массы образца при истирании измеряли с помощью весов с точностью 0,1 мг. Относительную износостойкость образца рассчитывали как отношение объема износа подложки из непокрытого титанового сплава к объему износа аналогичного сплава с покрытием. Стойкость полученных образцов к высокотемпературной газовой коррозии исследовали на термическом анализаторе Netzsch STA 449 F3 посредством нагрева и изотермической выдержки образцов при 900 °С в воздушной среде.

## Результаты исследований и их обсуждение

**Фазовый состав.** В состав большинства осажденных слоев входит интерметаллид $Ti_3Al$. Кроме того, в них присутствуют соединения, которые были в электродах или сформировались в процессе электроискрового легирования титановых сплавов. В покрытиях ТААО есть оксид алюминия $Al_2O_3$. Содержащийся в электроде ТАБК диборид титана $TiB_2$ при взаимодействии с титаном подложки переходит в моноборид TiB. В составе ТАСК покрытий преобладает карбид титана TiC. В покрытиях также обнаружены карбид кремния, силицид титана $Ti_5Si_3$ и интерметаллид TiAl, образующийся за счет взаимодействия алюминида $Ti_9Al_{23}$ с титаном подложки. Отметим, что хотя покрытия наносили в аргоне, в них есть нитрид TiN, это объясняется захватом азота из воздуха потоком обдуваемого защитного газа.

***Микротвердость.*** Коэффициент упрочнения для электроискровых покрытий из интерметаллида $Ti_3Al$ с различными добавками показан на рис. 1. Коэффициент упрочнения равен отношению микротвердости покрытия к микротвердости подложки из титанового сплава без покрытия. Поверхностный слой из чистого сплава $Ti_3Al$ обладает микротвердостью, которая в 2 раза больше, чем у титановой подложки (ВТ1-0 — 2 ГПа, ВТ20 — 2,8 ГПа, Ti6Al4V — 3,4 ГПа). За счет добавок карбидов бора и кремния в сплав $Ti_3Al$ свыше 10 % мас. удается повысить микротвердость электроискровых покрытий еще в 1,5 раза. Покрытие ТАСК15, полученное из алюминида титана с добавкой 15 % мас. карбида кремния, имеет наибольший коэффициент упрочнения, равный 3,8.

***Износостойкость.*** Триботехнические испытания показали, что стойкость к микроабразивному истиранию электроискрового покрытия ТА из чистого алюминида $Ti_3Al$ выше на 25 % по сравнению с титановой подложкой (рис. 2, *а*). Более высокого результата удалось добиться для покрытия ТАТК10, полученного из интерметаллида $Ti_3Al$ с добавкой 10 % мас. карбида титана. Его относительная износостойкость равна 3,9. В отличие от него, добавки карбида вольфрама и оксида алюминия в интерметаллидный сплав не дают положительного эффекта: относительная износостойкость большинства покрытий ТАКВ и ТААО хотя и больше, чем у непокрытого титанового сплава, но меньше износостойкости покрытия ТА.

В условиях сухого трения скольжения по диску из стали Р6М5 износ титанового сплава Ti6Al4V снижается в 48 раз за счет нанесения покрытия из $Ti_3Al$ (рис. 2, *б*). Повышение концентрации добавки $B_4C$ в алюминид титана до 15 % мас. приводит к росту относительной износостойкости осажден-

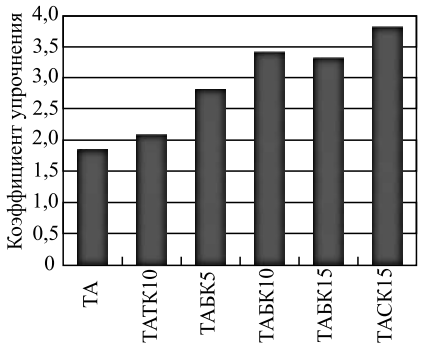



**Рис. 1. Коэффициент упрочнения электроискровых покрытий**

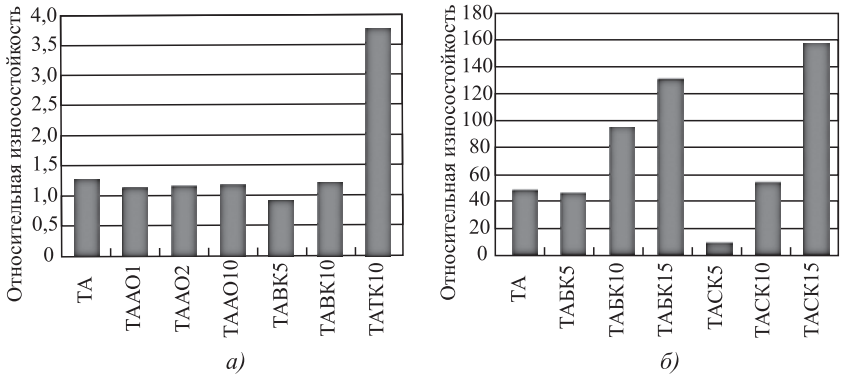



**Рис. 2. Относительная износостойкость электроискровых покрытий по сравнению с титановой подложкой:**
*а* — микроабразивный износ; *б* — истирание при скольжении по стальному диску

ного из него электроискрового покрытия до 130, а повышение концентрации добавки SiC в $Ti_3Al$ до 15 % мас. — до 157. Таким образом, покрытия ТАБК15 и ТАСК15 на титановом сплаве Ti6Al4V обладают хорошей стойкостью к истиранию при скольжении, что обусловлено наличием карбида, силицида и боридов титана в их составах.

***Жаростойкость.*** В ходе испытаний на жаростойкость было установлено, что в процессе изотермического отжига при 900 °С на воздухе удельная масса всех исследуемых образцов увеличивалась (рис. 3). Причиной такого роста является формирование слоя, состоящего преимущественно из рутила $TiO_2$ и оксида алюминия $Al_2O_3$. Скорости окисления титановых сплавов различаются в зависимости от состава нанесенных на них электроискровых покрытий на основе $Ti_3Al$. На рис. 3, *а* показаны кривые окисления образцов, скорость увеличения удельной массы которых ниже, чем у титанового сплава, но больше или примерно такая же, как у покрытия ТА. К этим образцам относятся покрытия из $Ti_3Al$ с добавками из карбидов вольфрама и кремния. На рис. 3, *б* представлены кинетические зависимости окисления образцов с жаростойкостью, более высокой, чем у покрытия ТА. Такими свойствами обладают интерметаллидные покрытия с добавками оксида алюминия, карбидов титана и бора. Покрытия ТАБК5, ТАБК10 и ТААО2 характеризуются наименьшей скоростью окисления, т.е. наибольшей жаростойкостью среди исследованных в данной работе материалов.

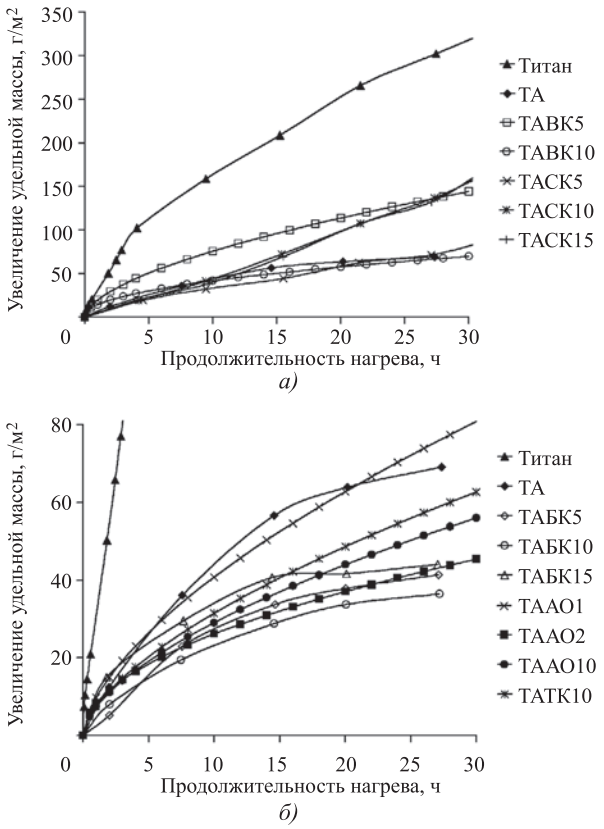



**Рис. 3. Увеличение удельной массы образцов при окислении в условиях изотермического нагрева на воздухе при *T* = 900 °С**

## Выводы

1. Физико-механические и антикоррозионные характеристики покрытий, осаждаемых на титановые сплавы ВТ1-0, ВТ20, Ti6Al4V методом электроискрового легирования из алюминида титана $Ti_3Al$, могут быть улучшены за счет добавления в интерметаллидный сплав добавок оксида алюминия и карбидов титана, бора и кремния.

2. Фазовый состав электроискровых Ti—Al—X—C-покрытий (X = B, Si, W) на титановых сплавах отличается от состава электродных материалов, из которых эти покрытия были получены.

3. Наибольшей износостойкостью при сухом скольжении по диску из стали Р6М5 обладают титановые сплавы с покрытиями ТАБК15 и ТАСК15, полученными из $Ti_3Al$ с добавками 15 % мас. карбидов бора и кремния, а при микроабразивном износе — покрытие ТАТК10 из $Ti_3Al$ с добавкой 10 % мас. карбида титана.

4. Покрытия ТА БК5, ТАБК10, Т iААО2 снижают скорость окисления титановой подложки в 10 раз в условиях изотермического нагрева при 900 °С на воздухе.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Панашенко В.М., Коневцов Л.А.** Электроискровое легирование титана и его сплавов металлами и композиционными материалами. Комсомольск-на-Амуре: ИМиМ ДВО РАН, 2014. 320 с.

2. **Пячин С.А., Бурков А.А., Ершова Т.Б. и др.** Исследование износостойкости и жаростойкости электроискровых Ti—Al покрытий на титановом сплаве // Заготовительные производства в машиностроении. 2016. № 8. С. 37—44.

3. **Wang J., Kong L., Li T., Xiong T.** Anovel $TiAl_3/Al_2O_3$ composite coating on TiAl alloy and evaluating the oxidation performance // Applied Surface Science. 2016. Vol. 361. P. 90—94.

4. **Dai J., Zhang F., Wang A. et al.** Microstructure and properties of Ti—Al coating and Ti—Al—Si system coatings on Ti—6Al—4V fabricated by laser surface alloying // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 309. P. 805—813.

5. **Bai L.L., Li J., Chen J.L. et al.** Effect of the content of $B_4C$ on microstructural evolution and wear behaviors of the laser-clad coatings fabricated on Ti6—Al—4V // Optics and Laser Technology. 2016. Vol. 76. P. 33—45.

УДК 621.762

**М.И. Дворник, Е.А. Михайленко**
*(Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, г. Хабаровск)*
*E-mail: maxxxx80@mail.ru*

# Изменение состава порошков твердого сплава при электроэрозионном диспергировании в насыпном слое

*Электроэрозионное диспергирование твердосплавных WC—Co-электродов с различным содержанием кобальта в дистиллированной воде и трансформаторном масле приводит к образованию порошков с измененным составом. Химический состав начинает изменяться на поверхности электродов. При электроэрозионном диспергировании в дистиллированной воде происходят окисление поверхности и потеря углерода в получаемом порошке. Потеря углерода происходит интенсивнее при увеличении доли кобальта в исходных электродах. При электроэрозионном диспергировании в масле из-за его деструкции под действием разрядов образуется свободный углерод, что приводит к увеличению его концентрации в получаемых порошках. Зависимости между ростом концентрации углерода в итоговых порошках и содержанием кобальта в исходных электродах не обнаружены. Изменение содержания углерода в полученных в масле порошках после отжига при 1000 °С находится в пределах погрешности.*

***Ключевые слова:*** *электроэрозионное диспергирование, твердый сплав, содержание углерода.*

*Electroerosion dispersion of hard -alloy WC—Co-electrodes with different cobalt content in distilled water and transformer oil leads to the formation of powders with modified composition. The chemical composition begins to change on the surface of the electrodes. Dispersion of the modified layer leads to further change in the composition of the resulting powder. When electroerosion dispersion in distilled water the surface is oxidized. Upon annealing of this powder, further loss of carbon occurs, and the loss occurs more intensively in the powers made from electrodes with hier initial cobalt contain. When electroerosion dispersion in oil due to the destruction of the oil under the action of discharge, free carbon is formed, which leads to increase in its concentration in the final powders. The relationship between the increase in carbon concentration in the final powders and the cobalt content in the original electrodes is not detected.*

***Keywords:*** *electroerosion dispersion, hard alloy, carbon contain.*

## Введение

Вольфрамокобальтовые твердые сплавы были и остаются наиболее распространенным материалом металлорежущих инструментов. Значительную долю стоимости изделий из твердых сплавов составляет сырье (порошки). Для получения высококачественных изделий в составе твердого сплава не должно быть ни недостатка, ни избытка углерода. Наиболее простые и доступные способы получения дисперсных порошков — это электрофизические методы и механическое диспергирование. Электроэрозионное диспергирование (ЭЭД) является способом получения частиц порошка твердого сплава преимущественно сферической формы с размером от нескольких нанометров до сотен микрометров [1, 2].

В основе ЭЭД находится действие искрового разряда между анодом и катодом, при котором приповерхностные слои эродируют в жидкой, паровой и твердой фазах. При этом происходит разогрев до $T \approx 10^4$ K и последующее охлаждение со скоростью $10^6...10^9$ K/c, приводящие к образованию порошков с равномерным распределением элементов (вольфрама и кобальта) [3]. При ЭЭД изменяются состав, структура и исходные свойства измельчаемого материала. Химический состав изменяется из-за реагирования с рабочей жидкостью, в которой происходит диспергирование.

Рабочая жидкость, находясь непосредственно в зоне разряда, влияет на гранулометрический, химический и фазовый составы продуктов эрозии. В качестве рабочей жидкости для диспергирования применяют дистиллированную воду (продукты диспергирования — W, $W_2C$, WC), керосин (продукты диспергирования — $W_2C$, WC ), масло И-20. Диспергирование в углеродсодержащей жидкости уменьшает потери углерода в порошке. ЭЭД WC—Co-сплавов является способом получения порошков наноструктурного и ультрамелкозернисто-

го твердого сплава с высокой производительностью, низкими затратами и высокой экологичностью [3].

Как правило, применяются два электрода — анод и катод. Диспергирование в насыпном слое — единственный способ промышленного получения порошков [4]. Изменение состава при ЭЭД кусков должно отличаться от изменения, происходящего при ЭЭД двух электродов. Нет комплексных исследований состава порошков после ЭЭД твердых сплавов с различным содержанием кобальта в насыпном слое. Отсутствуют исследования состава отожженных порошков. Поэтому необходимо определить изменение состава поверхности кусков твердого сплава и образующихся частиц в процессе диспергирования в высокопроизводительной установке в насыпном слое.

**Цель работы** — определение состава поверхностного слоя электродов и образующихся порошков при ЭЭД в воде и масле кусков твердого сплава в насыпном слое с различным содержанием кобальта.

## Методика проведения исследований

В работе была использована установка для ЭЭД, состоящая из сосуда, заполненного дистиллированной водой или трансформаторным маслом ГК (производитель Foxy, ТУ 38.1011025—85), в котором расположено сито. По краям имеются два электрода на расстоянии 40 мм, на них подаются импульсы напряжения от генератора импульсов ($U_{имп}$ = 250 В, частота $f$ = 125 Гц). Между электродами и кусочками материала возникают искровые разряды, которые приводят к эрозии материала. В данном случае наблюдается контактное начало разрядов и для их поддержания необходимо встряхивать сосуд. Эродированный материал выносится жидкостью и отстаивается в сосуде. В качестве электродов использованы образцы WC—8 % Co, WC—10 % Co, WC—15 % Co. Содержание углерода в полученном порошке измеряли с помощью анализатора EMIA-320V2. Отжиг проводили в вакуумной трубчатой печи Carbolit STF при температуре 1000 °С.

## Результаты исследований и их обсуждение

При ЭЭД в воде твердого сплава на поверхности электродов образуется измененный приповерхностный слой, состоящий из фаз β-W, β-WC, $W_2C$, размер зерен которых не превышает 0,5 мкм [3]. Диспергирование с поверхности этого слоя объясняет отличия фазового состава получаемого порошка от исходного твердого сплава (рис. 1).

При ЭЭД с использованием двух электродов (анод и катод) изменяемая поверхность небольшая, соответственно, изменение состава менее значительное, чем в случае ЭЭД в насыпном слое. При диспергировании в насыпном слое глубина « вторичной структуры» на аноде достигает 200 мкм ($E$ = 0 ,67...2,7 Дж), так как в нем происходит почти полная утилизация электродов. Содержание углерода в порошке, полученном с помощью двух электродов ВК8 в воде, составляет 2...3 % [ 4], в данной работе было получено содержание углерода для порошка из ВК8 в воде около 3 % (рис. 2), при стандартном содержании углерода 5,3...5,65 % ( по ТУ 48-19-60—91). После отжига полученных образцов содержание углерода снижалось (см. рис. 2). Энергозатраты при диспергировании в дистиллированной воде для всех образцов не превышают 40 кВт·ч/кг.

Размер частиц образующегося порошка неоднороден [3, 5]. На рис. 3 для примера представлена фотография порошка, полученного ЭЭД ВК8 в воде. При отстаивании порошка происходит естественное расслоение — первыми осаждаются крупные частицы, поверх которых осаждаются более мелкие и легкие частицы. Для гомогенизации свойств необходимо смешивание в мельнице продукта диспергирования.

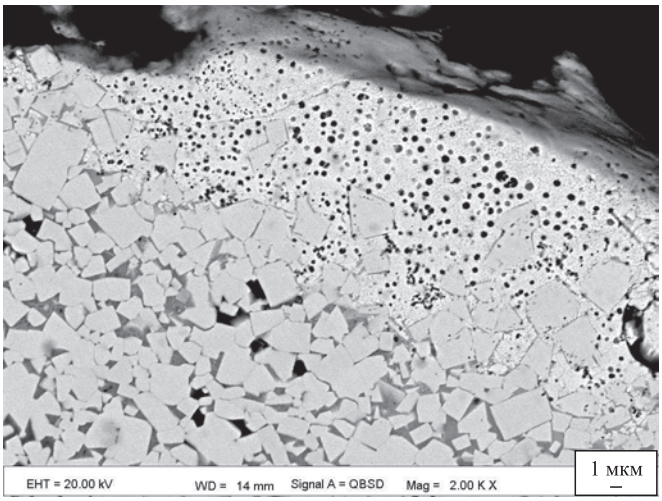



**Рис. 1. Измененный приповерхностный слой в результате ЭЭД твердого сплава**

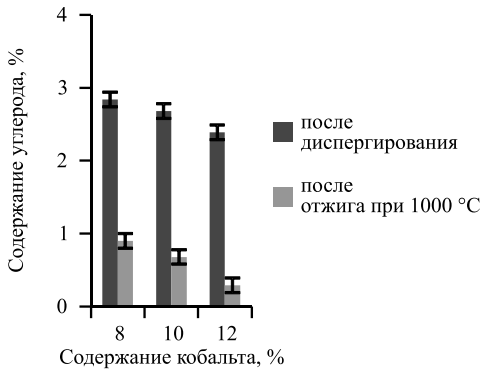



**Рис. 2. Содержание углерода в порошках, полученных при ЭЭД твердых сплавов в воде**

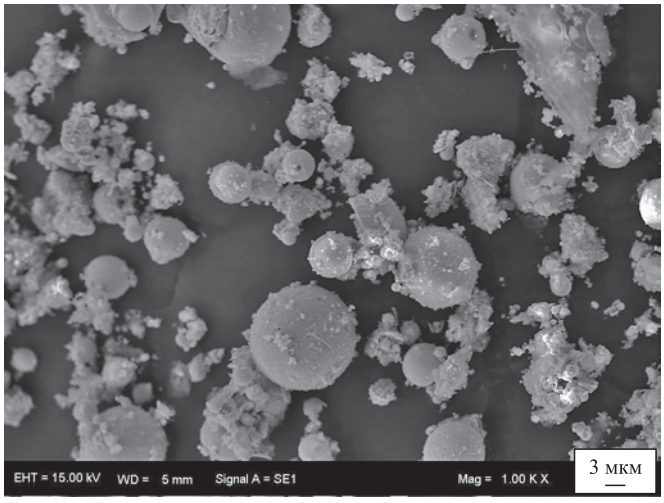



**Рис. 3. Морфология порошка, полученного ЭЭД сплава ВК8 в воде**

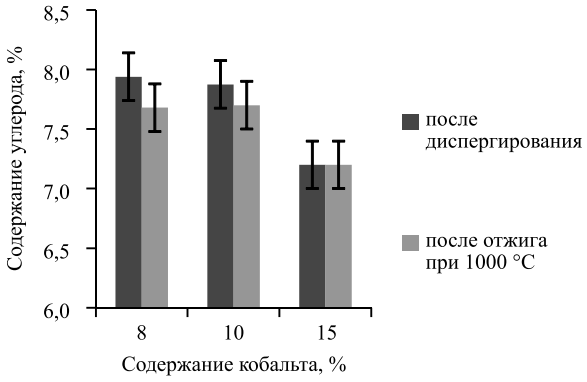



**Рис. 4. Содержание углерода в порошках, полученных при ЭЭД твердых сплавов в масле**

В результате неизотермического отжига в аргоне при температуре 1000 °С содержание углерода уменьшается в результате взаимодействия углерода с кислородом, адсорбированной и кристаллизационной водой (см. рис. 2).

ЭЭД в масле приводит к появлению избытка углерода вследствие деструкции рабочей жидкости под действием разрядов. Содержание свободного углерода в этих порошках по сравнению с его содержанием в исходных образцах увеличивается (рис. 4). Снижение содержания углерода после отжига данных порошков находится в пределах погрешности анализатора на углерод. Корреляции между содержанием кобальта в исходных электродах и содержанием углерода в продуктах диспергирования не обнаружено. Энергозатраты при диспергировании в трансформаторном масле не превышают 32 кВт·ч/кг.

## Выводы

1. ЭЭД приводит к изменению состава исходных электродов. Химический состав начинает изменяться на поверхности электродов. Диспергирование измененного слоя приводит к дальнейшему изменению состава получаемого порошка.

2. При ЭЭД в дистиллированной воде происходит окисление поверхности и получаемого порошка. Потеря углерода при отжиге значительнее в порошках, полученных из электродов с большим содержанием кобальта.

3. При ЭЭД в масле из-за деструкции масла под действием разрядов образуется свободный углерод. Содержание углерода не зависит от содержания кобальта в исходных электродах. Изменение содержания углерода после отжига при 1000 °С находится в пределах погрешности.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Carrey J., Radousky H.B., Berkowitz A.E.** Spark-eroded particles: Influence of processing parameters // Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 95. No. 3. P. 823—840.
2. **Fu L., Cao L.H., Fan Y.S.** Two-step synthesis of nanostructured tungsten carbide-cobalt powders // Scripta materialia. 2001. Vol. 44. P. 1061—1068.
3. **Влияние** энергии и длительности искрового разряда на состав порошка, полученного электроэрозионным диспергированием твердого сплава ВК8 в воде / М.И. Дворник, А.Д. Верхотуров, Т.Б. Ершова, В.И. Палажченко // Электронная обработка материалов. 2005. № 2. С. 15—19.
4. **Исследование** химического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е.В. Агеев, Б.А. Семенихин, Е.В. Агеева, Р.А. Латыпов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2011. № 5—1. С. 38.
5. **Получение** ультрадисперсных и наноструктурных вольфрамокобальтовых порошков методами диспергирования и исследование их свойств / Т.Б. Ершова, М.И. Дворник, А.В. Зайцев, А.Д. Верхотуров // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре Государственного технического Университета. 2015. Т. 1. № 2 (22). С. 66—73.

ООО "Издательство **"Инновационное машиностроение"**, 107076, Москва, Колодезный пер., 2а, стр. 2.
Учредитель ООО "Издательство "Инновационное машиностроение".
**E-mail: utp@mashin.ru**
**Web-site: www.mashin.ru**
Телефоны редакции журнала: (499) 268-47-19, 269-54-96.
Технический редактор *Конова Е.В.* Корректор *Сажина Л.И.*
Сдано в набор 07.08.2019 г. Подписано в печать 01.10.2019 г. Формат 60×88 1/8.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 5,88. Свободная цена.
Отпечатано в ООО "Канцлер", 150008, г. Ярославль, ул. Клубная, д. 4, кв. 49
Оригинал-макет: ООО "Адвансед солюшнз". 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1
Сайт: **www.aov.ru**