

Классификация. Разработка и создание электродных материалов для электроискрового легирования

- 1. Общие сведения**
- 2. Электродные материалы, используемые при электроискровом легировании**
- 3. Классификация электродных материалов**
- 4. Физико-химические критерии создания электродных материалов для электроискрового легирования**

1. Общие сведения

Электроискровое легирование (ЭИЛ) относится к технологиям упрочнения, основывающимся на взаимодействии материалов с высококонцентрированными потоками энергии и вещества. Образование упрочненного слоя происходит в результате сложных плазмохимических, теплофизических и механотермических процессов, реализуемых на микролокальных участках взаимодействия материала с единичным искровым разрядом.

Процесс ЭИЛ включает следующие этапы:

1. **Оплавление.** При сближении на определенное расстояние электрода-инструмента с упрочняемой металлической поверхностью происходит импульсный электрический разряд длительностью 10^{-6} – 10^{-3} с. В результате на поверхностях анода (легирующий электрод) и катода (упрочняемая деталь) образуются локальные очаги электроэрозионного разрушения.

2. **Электрическая эрозия.** Представляет собой комплексный процесс разрушения, включающий в себя оплавление, испарение, термохрупкое разрушение и другие механизмы. Эродированная масса легирующего электрода, имея избыточный положительный заряд и попадая в межэлектродное пространство, устремляется к поверхности катода-детали, ускоряясь и нагреваясь за счет электрического поля анода и катода.

3. Физико-химическое взаимодействие. При движении анодная эродированная масса вступает в физико-химическое взаимодействие с межэлектродной средой и летучими продуктами эрозии катода-детали. К моменту осаждения фрагменты эродированной массы несут в себе электрическую, кинетическую и тепловую энергии, которые при взаимодействии с упрочняемой поверхностью выделяются в виде теплового импульса большой мощности.

Вслед за осаждением эродированной массы упрочняемая поверхность подвергается контактно-деформационному воздействию вибрационного характера. Энергетическое воздействие высокой концентрации стимулирует протекание сопутствующих ЭИЛ микрометаллургических конвекционно - диффузионных процессов энергомассопереноса.

Упрочненная поверхность представляет собой сложную композиционную структуру. Самый верхний слой состоит из тонкопленочных «островковых» или сплошных формирований, образованных из материала анода, и межэлектродной среды. Сплошность этого слоя зависит от режимов и условий упрочнения. Под верхним слоем располагается зона, представляющая собой смесь материалов анода и катода, образованную в результате конденсации ионно-плазменной и капельной фаз на упрочняемой поверхности. Далее следует слой, сформированный за счет диффузии элементов легирующего электрода в упрочняемой матрице катода-детали. Под ним располагается зона термического воздействия, представляющая собой трансформированную структуру исходного материала с измененной плотностью дефектов кристаллического строения по причине импульсного теплового воздействия.

С перемещением вглубь структура зоны термического воздействия плавно переходит в структуру основного материала. В зависимости от режимов электроискрового легирования величина и степень упрочнения каждого слоя могут варьироваться в широком диапазоне, но наибольшую толщину всегда имеет зона термического воздействия, которая в большинстве случаев и определяет эксплуатационные свойства поверхности.

Наличие тесной связи между плотностью дефектов кристаллического строения, диффузионно-адгезионной активностью модифицированной структуры и коэффициентом переноса является основой для разработки оригинальных технологий повышения качества упрочнения при ЭИЛ. К таковым, в частности, можно отнести последовательную комбинацию поверхностно-пластического деформирования с электроискровым легированием, позволяющую повысить толщину легированного покрытия до нескольких десятых долей миллиметра, снизить уровень остаточных напряжений и стабилизировать структуру за счет уменьшения пористости.

Наряду с этим одной из важнейших проблем в области использования ЭИЛ является разработка специальных электродных материалов, обеспечивающих получение качественного легированного слоя (ЛС) с требуемым уровнем физико-химических и эксплуатационных свойств.

В настоящее время на практике в качестве легирующего электрода применяют преимущественно твердые сплавы на основе карбидов вольфрама и титана, однако они не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электродным материалам для ЭИЛ в связи с их высокой эрозионной стойкостью и большой стоимостью. Для большей эффективности и масштабности применения электроискровых покрытий требуется создание специальных электродных материалов с учетом специфики их поведения в условиях искрового разряда.

2. Электродные материалы, используемые при электроискровом легировании

Исследователи используют широкий спектр электродных материалов, в основном тугоплавких соединений (рис. 1, табл. 1).

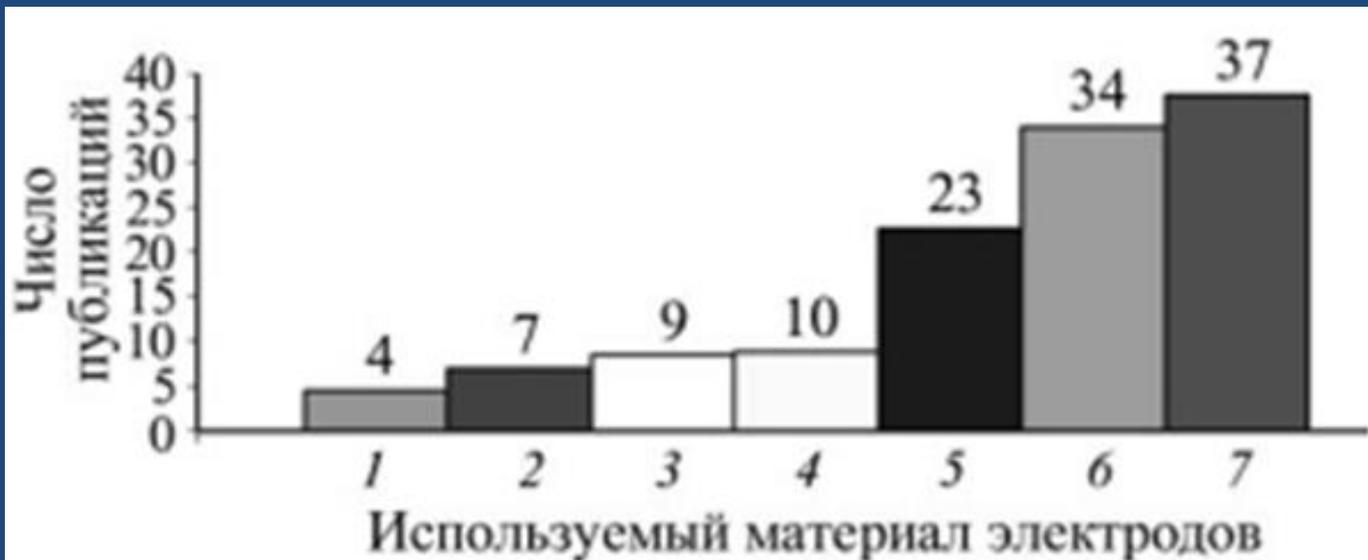


Рис. 1. Гистограмма числа научных публикаций в зависимости от используемых материалов электродов:

1 – бронзы; 2 – карбиды, бориды, нитриды; 3 – графит; 4 – легкоплавкие металлы; 5 – тугоплавкие металлы; 6 – твердые сплавы WC+TiC+Co; 7 – твердые сплавы WC+Co

Электродные материалы, используемые при ЭИЛ металлических поверхностей

Материал		Назначение легированного слоя
легирующего электрода	катода	
Al	Al, Cu, стали Ст3, У10А, ХВГ, ВТО	Повышение коррозионной стойкости, повышение жаростойкости, повышение износостойкости
Cu	Al, Cu, стали Ст3, Х18Н10Т	Повышение коррозионной стойкости, повышение стойкости металлургического оборудования, повышение работоспособности электрических контактов
Cr	Стали 30, 45, 40Х, У10А, ХВГ, ВТ2, Cu	Повышение износостойкости, повышение жаростойкости, повышение стойкости режущего инструмента
Графит	Стали Р18, 65Г, Т15К6	Повышение стойкости режущего инструмента, повышение стойкости штамповой оснастки
Mo, W	Стали 30, 45, У10А, ХВГ	Повышение износостойкости, повышение коррозионной стойкости
Ag	Cu, Д16Т, 35ХН3Ф, ВТ6А	Повышение стойкости режущего инструмента, повышение работоспособности электрических контактов
FeCr	Стали 35, 45, У8А, Х12М, 40Х, 4ХИ2С	Повышение износостойкости, повышение стойкости металлургического оборудования, повышение стойкости режущего инструмента, повышение стойкости штамповой оснастки

Материал		Назначение легированного слоя
легирующего электрода	катода	
TiC, TiB ₂	Стали У8А, Р18, Р6М5, 65Г	Повышение износостойкости, повышение стойкости сельскохозяйственного оборудования
Бронзы БрБ2, БрАЖНЦ-9	Чугун, стали 45, Р18, Х12Ф1, 2Х13	Повышение износостойкости
ВК2	Стали 45, Р6М5, 5ХНТ	Повышение износостойкости, повышение стойкости штамповой оснастки
ВК3	Стали 45, У7, 65Г, Р18, Р6М5, Т15К6	Повышение износостойкости, повышение стойкости сельскохозяйственного оборудования, повышение стойкости штамповой оснастки, повышение стойкости режущего инструмента
ВК6, ВК6М	Стали Ст2, 45, У7, Р6М5	Повышение стойкости сельскохозяйственного оборудования, повышение стойкости режущего инструмента
ВК8	Стали 45, У7, 9ХС, У8, 40Х, 4ХГС, 1Х18Н9Т, Р6М3, Р6М5, Х12М	Повышение стойкости сельскохозяйственного оборудования, повышение стойкости металлургического оборудования, повышение стойкости режущего инструмента
ВК15	Стали У8, Р6М5	Повышение стойкости режущего инструмента, повышение стойкости штамповой оснастки
Т5К10	Стали 45, Р6М5, Р6М3	Повышение стойкости режущего инструмента, повышение стойкости сельскохозяйственного оборудования
Т14К8	Сталь 2Х13	Повышение износостойкости
Т15К6	Стали 45, У7, У8, Р6М5, Р18, 9ХС, ХВГ, 1Х18Н9Т, 65Г, ВЖЛ-2, чугун	Повышение износостойкости, повышение стойкости режущего инструмента, повышение стойкости металлургического оборудования, повышение стойкости сельскохозяйственного оборудования
Т30К4	Стали 15, У8, 40Х, Р18, Р6М5, Т15К6	То же
WC-Co-B	Сталь 45	Повышение стойкости режущего инструмента
WC-Co-Ni ₃ Al WC-Co-Ni-Cr-B-Si	Сталь 45	Повышение стойкости режущего инструмента, повышение стойкости штамповой оснастки
WC-Co-ДТК	Сталь Х12Ф1	То же
WB, W ₂ B ₅	Сталь 45	Повышение износостойкости, повышение стойкости сельскохозяйственного оборудования
TiC-Ni-Mo-ДТК	Стали 45, Х12Ф1	Повышение стойкости режущего инструмента, повышение стойкости штамповой оснастки
LaB ₅	Стали У8, Ст3, Мо	Повышение стойкости режущего инструмента
TiN, ZrN, HfN, AlN, Si ₃ N ₄	Сталь 45, Ст3, Мо	То же

Для ЭИЛ сталей применяют преимущественно сплавы типа ВК и ТК. До последнего времени в литературе отсутствовали критерии выбора состава электродного материала из твердых сплавов, основанные на исследовании взаимосвязи их состава, структуры, свойств и технологии.

Единственным интуитивным обоснованием выбора твердых сплавов является их повышенная твердость и износостойкость по сравнению с упрочняемым материалом. Если критерий твердости легирующего электрода можно с большими ограничениями считать приемлемым для получения износостойких покрытий, то его использование применительно к покрытиям специального назначения (жаростойким, коррозионно-стойким и т.д.) непригодно.

Следует отметить, что одним из недостатков метода ЭИЛ является сравнительно низкая производительность процесса, недостаточная сплошность покрытий. В этом отношении твердые сплавы на основе карбида вольфрама сравнительно неэффективны в связи с их высокой эрозионной стойкостью.

При этом твердость легированного слоя при ЭИЛ твердыми сплавами в некоторых случаях может быть соизмерима с твердостью слоя, полученного ЭИЛ металлами и графитом. В литературе имеются также сведения об использовании других электродных материалов для ЭИЛ – графита, феррохрома, хрома, карбидов, боридов, нитридов титана, циркония, гафния и кремния и т.д. Однако эти сведения ограничены, отрывочны, не проанализированы в сравнении с данными для карбидовольфрамовых твердых сплавов и, наконец, не содержат результатов изучения условий формирования ЛС и их взаимосвязи с параметрами процесса ЭИЛ.

3. Классификация электродных материалов

Одной из причин, ограничивающих научно обоснованный выбор электродных материалов (ЭМ), является отсутствие их классификации. На основе предложенных классификаций видов ЭИЛ [7] и обобщенной модели процесса электродные материалы можно классифицировать по типу химической связи, назначению легированного слоя, материалу катода, виду ЭИЛ, геометрической форме электродов.

Первую группу материалов представляют в основном металлы. Металлы, в свою очередь, подразделяются на образующие неограниченные твердые растворы с материалом катода или образующие ограниченные твердые растворы, а также имеющие температуру хладноломкости больше или меньше температуры окружающей среды.

Материалы второй группы представляют графит, а также интерметаллиды и тугоплавкие соединения. К ним относятся: интерметаллиды $TiAl$, $NiAl$, Ni_3Al ; карбиды переходных металлов IV–VI групп; бориды переходных металлов IV–VI групп; нитриды переходных металлов IV–VI групп; сплавы на основе карбидов, боридов, нитридов переходных металлов.

Индивидуальные тугоплавкие соединения не находят практического применения для ЭИЛ в связи с высокой хрупкостью и низким коэффициентом переноса материала и используются в основном как модельные объекты для исследования. Практический интерес представляют сплавы на основе тугоплавких соединений с пластическими добавками (Ni, Co, Fe, V, Cr, Mo), образующими твердые растворы с материалом катода, а также интерметаллиды с низким значением температуры хладноломкости.

По назначению ЛС электродные материалы подразделяются на материалы, предназначенные для повышения износостойкости, жаростойкости, коррозионной стойкости, электропроводности, эмиссионной способности.

По материалу катода электродные материалы подразделяются на пять групп: для упрочнения сталей, чугунов, металлов, титановых сплавов, алюминиевых сплавов и твердых сплавов.

Для упрочнения сталей и металлов используют преимущественно твердые сплавы на основе карбидов вольфрама и титана. Для легирования титановых сплавов – Cr, Ni, интерметаллиды NiAl, TiAl, NiCr, Ni₃Al. Для ЭИЛ алюминиевых сплавов – Fe, Ni, Cu и сплавы на основе меди.

На рис. 2 представлена схема классификации электродных материалов, используемых для ЭИЛ в зависимости от их физико химической природы.

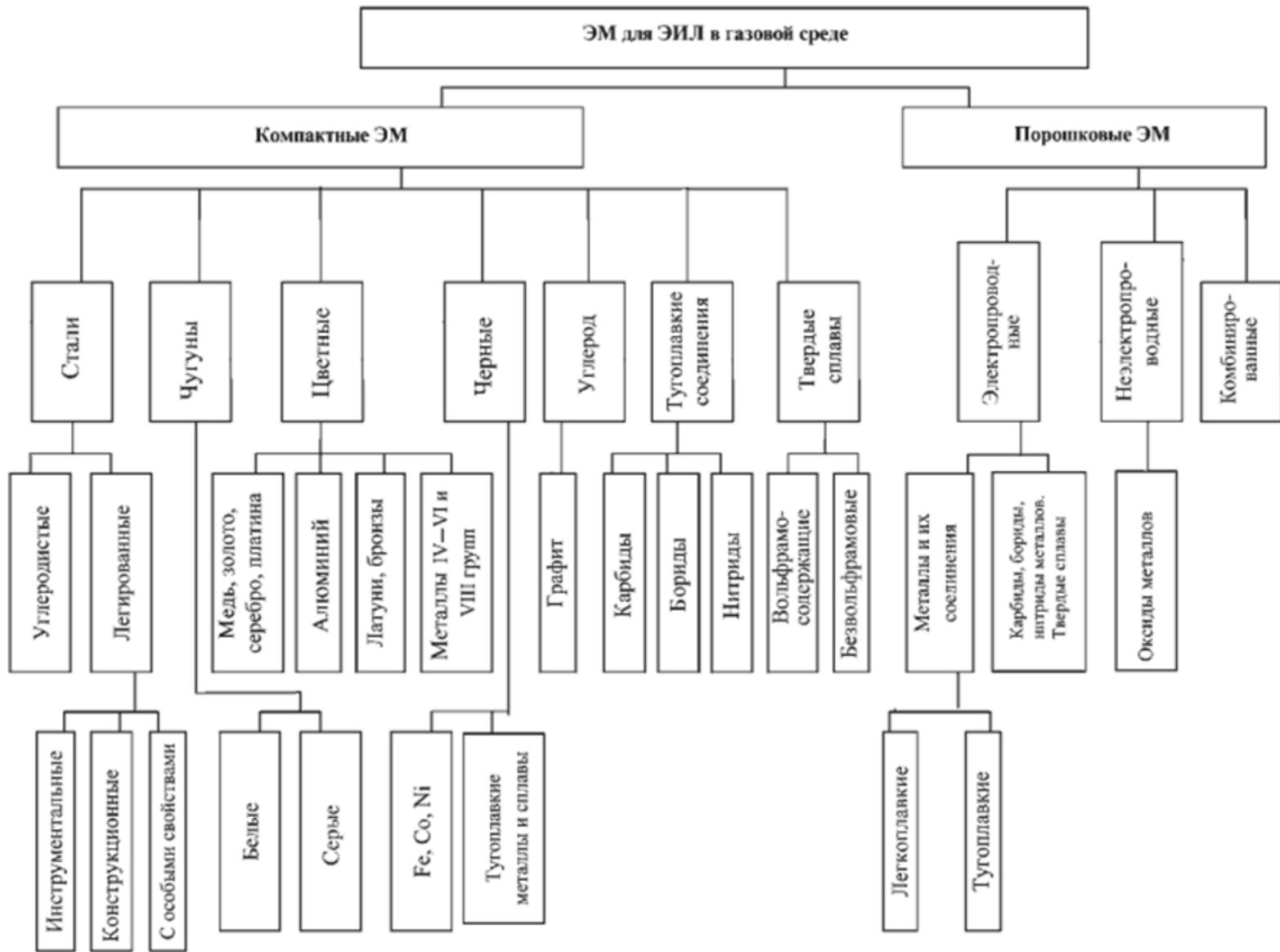


Рис. 2. Классификация электродных материалов, используемых при ЭИЛ, в зависимости от их физико-химической природы

4. Физико-химические критерии создания электродных материалов для электроискрового легирования

Традиционно в качестве материала легирующего электрода преимущественно используют твердые сплавы марок ТК и ВК. Эти сплавы не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электродным материалам для ЭИЛ, в связи с их высокой эрозионной стойкостью и, соответственно, сравнительно низким коэффициентом переноса.

Главная причина нерациональности использования твердых сплавов – возрастающая дефицитность вольфрама, что остро ставит вопрос о замене стандартных твердых сплавов безвольфрамовыми. Анализ литературных данных по физико механическим свойствам электроискровых покрытий показывает (табл. 2), что индивидуальные тугоплавкие соединения в сравнении с твердыми сплавами конкурентоспособны в отношении твердости получаемых из них покрытий, но уступают им по толщине и износостойкости покрытия из за повышенной хрупкости.

Электродные материалы на основе тугоплавких соединений

Марка твердого сплава	Материал катода	Тип установки	Мощность режима, Дж	Время обработки, мин/см ²	Твердость, ГПа	Повышение износостойкости, %	Толщина покрытия, мкм	Параметр шероховатости, R _z , мкм
ВК3	ПФ1, Р6М5	ЭАИ-1	0,93	5	14...15	858	65...70	–
ВК6М	Сталь 45; 9ХС, Х12М	ЭФИ-46А	0,3...0,9	5	–	700	–	–
		ЭФИ-Элитрон		4...9	15...16	750	50...60	
ВК8	Х12Ф1	ЭФИ-46	0,93	2...3	10,2	250	50	25...30
		Элитрон-22А	1,39	2...3	11...12	300	40...50	25...30
ВК15	Р6М5	ЭФИ-4	3,0	3...5	22	–	40	–
ВК20	Р6М5	ЭФИ-4	0,12	5...10	22	–	40	–
Т15К6	Сталь 45;	ЭФИ-68	–	5...6	16	–	До 3000	–
	Сталь 45;	УПР-3М	0,5	10...15	16...8	800	–	50...60
	Сталь 45;	ЭФИ-46А	–	–	–	300	–	50...65
	Х12Ф1	ЭФИ-46	0,28	2...3	8,2	260	40...45	20
Т30К4	Сталь 45	УПР-3М	0,12	3...5	–	800	–	25...30
TiC	Сталь 45	ЭФИ-46А	0,12	5...6	6,2	–	40...50	–
ZrC	Сталь 45	ЭФИ-46А	0,12	5...6	11,5	–	30	–
NbC	Стали 45, У8	ЭФИ-46А	0,3...0,9	–	17...8,2	–	5...50	–
WC	Сталь У8	ЭФИ-46А	0,3...0,9	–	28	700	–	–
WB, W ₂ B ₅	Сталь 45, Х12Ф1	Разряд-3М	3...27	1...2	24,7...32,56	200...500	До 2000	–

Для снижения хрупкости тугоплавкого соединения вводят пластифицирующие добавки, например кобальт к карбиду вольфрама в сплавах ВК. Поэтому электродный материал, как правило, является гетерофазным и представляет сложную многокомпонентную систему.

В процессе ЭИЛ под влиянием термомеханического воздействия искрового разряда происходит эрозия материала анода в жидкой, твердой и паровой фазах, а также перенос продуктов эрозии на катод, на поверхности которого в результате микрометаллургических процессов образуется своеобразный композиционный материал. В его состав входят материалы обоих электродов, продуктов их взаимодействия друг с другом и с элементами межэлектродной среды. Поэтому должна существовать общность в закономерностях формирования легированного слоя и образования композиционных материалов.

Так, при создании твердых сплавов принцип взаимной растворимости компонентов являлся одним из основных [9]. В полном соответствии с этим принципом условия формирования электроискрового покрытия наиболее благоприятны в случае образования материалами электродов неограниченных твердых растворов или интерметаллидов с низкой температурой хладноломкости [2, 4, 6].

На рис. 3 представлена зависимость адгезионной (1) и когезионной (2) прочности от остаточных напряжений первого рода в покрытии, полученном ЭИЛ стали Ст3 переходными металлами.

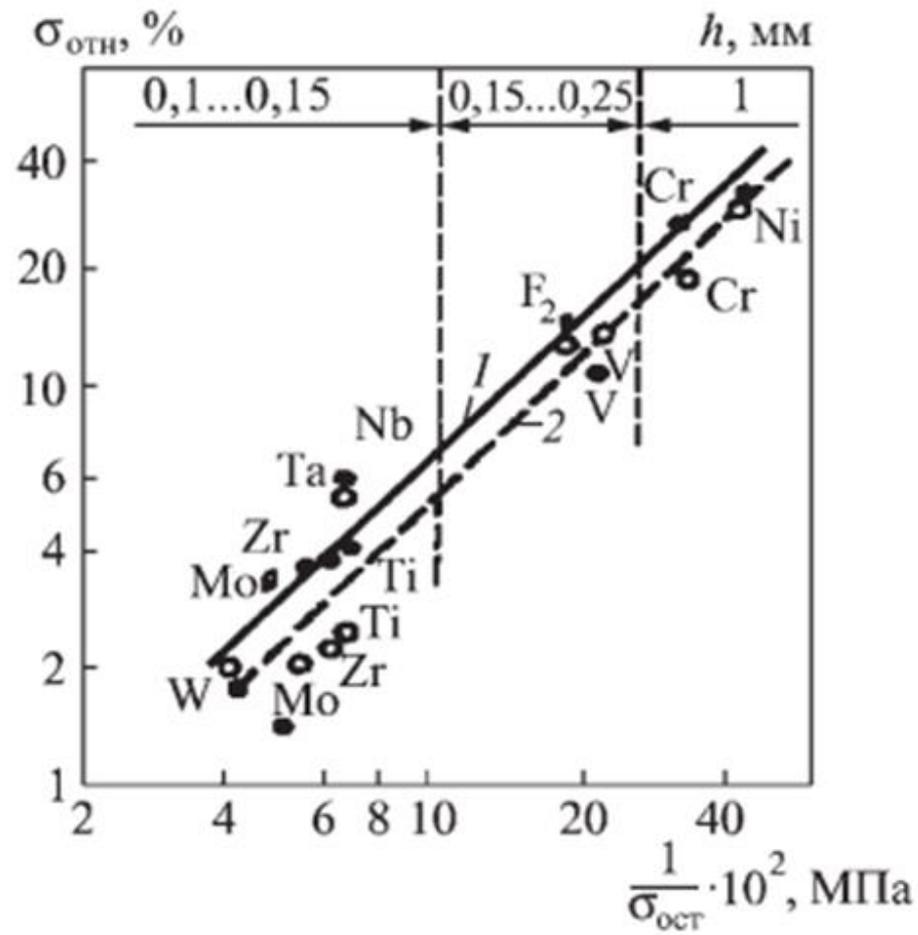


Рис. 3. Зависимость адгезионной (1), когезионной (2) прочности и максимально достижимых толщин слоя (h) от остаточных напряжений первого рода в покрытии:

1 — $\sigma_{сш}/\sigma_{ост}$; 2 — $\tau_{ср}/\tau_{ост}$

Для металлов с неограниченной растворимостью в железе (Ni, Cr, V) достигается максимальная толщина покрытия при минимальной величине остаточных напряжений в нем. Поэтому особенность создания материала электрода для ЭИЛ состоит в необходимости учета физико химических свойств материала катода.

Именно по этой причине эффективность формирования покрытия из одного и того же материала оказывается разной при обработке различных сталей.

Главная задача при создании электродных материалов состоит в том, чтобы увеличить по возможности вклад жидкой фазы в эффект эрозии, так как реакционная способность жидкостей значительно выше, чем твердой фазы.

По этой причине продукты твердофазной составляющей эрозии практически не закрепляются на поверхности катода, благодаря чему коэффициент переноса и толщина покрытия оказываются низкими для хрупких материалов.

Существует несколько путей варьирования соотношением жидко паровой и твердой составляющих эрозии с целью увеличить вклад жидкой составляющей.

1) Введение пластифицирующей фазы для снижения внутренних напряжений, возникающих в материале электрода под действием циклических тепловых и механических нагрузок искрового разряда.

Для достижения высокой прочности сцепления покрытия с подложкой и эффективного формирования легированного слоя должна соблюдаться определенная взаимосвязь физико-химических свойств материалов электродов, а именно компоненты пластической связки легирующего сплава должны образовывать с материалом катода твердые растворы или интерметаллиды с низкой температурой хладноломкости, а также смачивать материал катода и иметь близкий с ним коэффициент термического расширения. Материал связки должен также смачивать тугоплавкую фазу композита, поскольку в этом случае эродируемая частица материала матрицы обволакивается легкоплавкой компонентой, что обеспечивает хорошее ее сцепление с легируемой поверхностью.

2) Обеспечение оптимального содержания пластической связки, зависящего от физико-химической природы компонентов легирующего сплава и от назначения покрытия.

В случае когда материал связки не смачивает тугоплавкую фазу композита, оптимальное содержание пластической связки тем больше, чем выше степень ковалентности межатомной связи тугоплавкого соединения [6].

В случае когда материал связки смачивает тугоплавкую фазу композита, оптимальное содержание связки тем больше, чем выше ее хрупкость и чем сильнее выражено ее взаимодействие с тугоплавкой фазой композита (образование твердого раствора, эвтектики, интерметаллида, тугоплавкого соединения на основе металла – связки).

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости эффективности процесса формирования покрытий из сплавов системы TiB₂–Mo [9] в сочетании с относительным износом J , коэффициентом трения k при 500 С и привесом массы γ в процессе окисления при 1150 С. При содержании в легирующем сплаве Mo 20 % мас. эффективность процесса ЭИЛ наименьшая, однако этот же состав обеспечивает и минимальный износ.

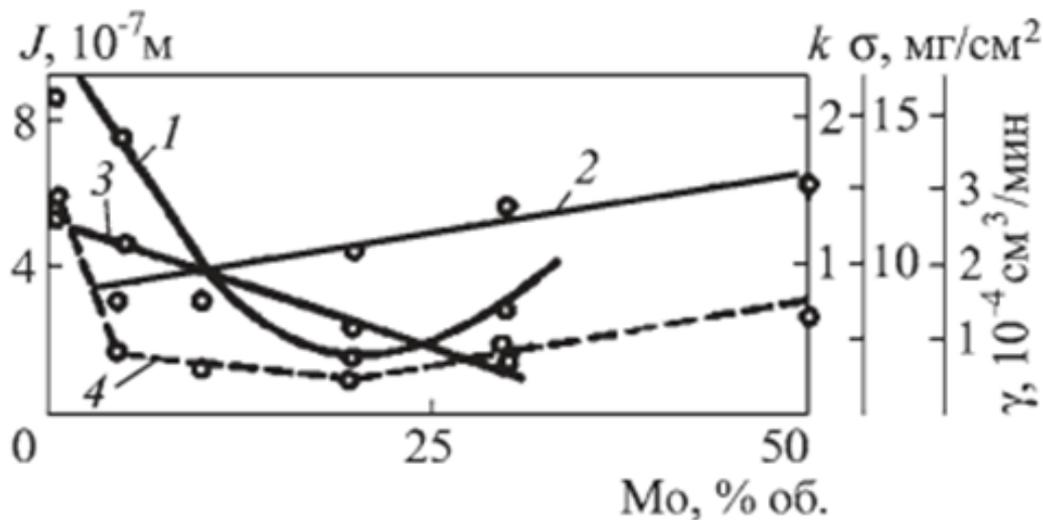


Рис. 4. Концентрационные зависимости характеристик электроискровых покрытий из сплавов систем TiB₂–Mo на стали 45 [10, 11]:

1 — относительный износ; 2 — коэффициент трения; 3 — привес массы в процессе окисления; 4 — производительность

Износостойкость электроискрового покрытия, как правило, изменяется немонотонно в зависимости от соотношения компонентов в легирующем сплаве.

Существует две группы электродных материалов:

1. На основе металла с добавками, вводимыми в качестве упрочняющей фазы.
2. На основе тугоплавкого соединения с металлической добавкой, вводимой в качестве пластифицирующей связки.

Для обеих групп материалов главным условием формирования покрытия является образование неограниченных твердых растворов (или интерметаллидов) материалами электродов.

На основе данных о взаимной растворимости металлов, растворимости тугоплавких соединений в металлах [9] с учетом принципа выбора компонентов антифрикционной и износостойкой составляющих композиционного материала [24, 25], а также с использованием данных по смачиваемости тугоплавких соединений металлами [26] составлены предпочтительные варианты сочетания элементов материала легирующего электрода. Они обеспечивают эффективное формирование легированного слоя на сталях (табл. 3). Типичным примером первой группы электродных материалов являются сплавы хрома с добавками MgO, NbC, TaC, TiC, CaO; ко второй группе относятся все сплавы на основе тугоплавкого соединения.

Предпочтительные варианты сочетаний материалов основы и связки легирующего электрода

Катод	Электрод	
	Основа	Связка
Железо и углеродистые стали	Cr, Mo, W, TiC, TiB ₂ , TiN, ZrN, Mo ₂ C, WC, Mo ₂ B ₅ , W ₂ B ₅	V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, C, MgO, NbC, TaC, TiC, CaO
Быстрорежущие стали	TiC, TiB ₂ , TiN, ZrN, WC, W ₂ B ₅	V, Cr, Co, Ni, W, Mo
Титан и его сплавы	Cr, Mo, W, Ni, Al, TiC, TiB ₂ , TiN, ZrN, WC, W ₂ B ₅ , NiAl, TiAl, Ni ₃ Al	V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Al, Zr, Nb
Алюминиевые сплавы	Cr, Cu, Al, Fe	Fe, Cu, Si, Zn, Ti

Главным условием эффективности процесса ЭИЛ является преимущественный перенос материала анода на катод.