СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ В ПЛАЗМЕ НИЗКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА

SYNTHESIS OF MULTICOMPONENT AND MULTIFUNCTIONAL COATINGS IN LOW-VOLTAGE PULSE DISCHARGE PLASMA

CZU: 537.52:669.018 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.116**

Валентин МИХАЙЛОВ,
ORCID: 0009-0003-1414-8460
e-mail: valentin.mihailov@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы
Наталья КАЗАК,
ORCID: 0009-0006-0020-577X
e-mail: natalia.kazak@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы
Сергей ИВАШКУ,
ORCID: 0000-0003-1314-5199
e-mail: sergiu.ivascu@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы
Анатолий ЯНАКЕВИЧ,
ORCID: 0009-0000-4312-0035
e-mail: anatolie.ianachevici@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы
Спиридон ЯЦКО,
ORCID: 0009-0006-1587-0027
e-mail: spiridon.iatco@ifa.usm.md
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы

Summary. *The synthesis of multicomponent and multifunctional coatings in low-voltage discharge plasma using compact electrodes made of graphite, refractory metals such as titanium, tantalum and tungsten, as well as their powders has been studied. Optimised energy regimes (energy value of electric discharges) have been identified at which the most qualitative coatings (uniform and continuous) with the highest content of carbide phases were obtained, which provide high hardness and service life under wear conditions. The utilisation of powders as alloying materials in lieu of compact electrodes has enabled the attainment of significantly thicker coatings and an enhancement in the process's productivity. This will facilitate the expansion of the technology's potential applications.*

Ключевые слова: *карбидные фазы, многокомпонентные и многофункциональные покрытия, порошки металлов, плазма электрического разряда.*

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1-3], что в канале импульсного низковольтного разряда развиваются температуры порядка 10^4 °С. В этих условиях происходит изменение состояния вещества от плавления, испарения и до ионизации. Таким образом, создаются благоприятные условия для взаимодействия материалов, аллотропических превращений с образованием различных сплавов, псевдо сплавов, аморфных состояний и т.д. Типичным технологическим процессом, в котором энергетическим агентом является плазма низковольтных разрядов можно считать электроискровое легирование металлических поверхностей (ЭИЛ), процесс, основанный на явлении полярного переноса материала анода (обрабатывающего электрода) на катод (деталь), когда между ними возникают импульсные электрические разряды, т.е. низковольтная плазма [1]. Эродированный материал в жидкой и паровой фазах взаимодействует с материалом катода, в результате чего формируется слой, состоящий из всех возможных соединений по диаграмме состояния, а также окислы и нитриды, если процесс осуществляется на воздухе. Именно эти интересные процессы, развивающиеся в межэлектродном промежутке при прохождении импульсных разрядов, явилось побудительным мотивом для синтеза многокомпонентных покрытий различного функционального назначения.

Анализ многочисленных исследований процесса ЭИЛ за период его существования показал, что в зависимости от решаемых задач, использовали в качестве легирующих элементов (обрабатывающих электродов) различные металлы и их соединения. Однако лидируют в этом плане тугоплавкие соединения: карбиды тугоплавких металлов и стандартные твердые сплавы Т15К6, ВК6, ВК8 на базе карбидов титана (TiC) и вольфрама (WC), а также ТТ7К12, включающий и карбид тантала (TaC) [4].

Если учесть, что создание электродных материалов с высокими физико-химическими и эксплуатационными характеристиками связано с трудоемкими и дорогостоящими технологиями порошковой металлургии, в результате чего их стоимость чрезвычайно высока, а за последнее время вообще стали дефицитными и даже недоступными, то возникает естественная необходимость поиска альтернативы этим сплавам. Однако не в плане поиска новых материалов, а для разработки эффективной технологии формирования покрытий, используя те же составляющие элементы стандартных твердых сплавов: Ti, Ta, W, графит (углерод). В этой связи, наиболее подходящей оказалась технология электроискрового легирования, которая очень проста, а необходимое оборудование малогабаритно, надежно и транспортабельно.

Из легирующих материалов следуют выделить графит, как источника углерода, имеющий высокое родство к титану, танталу и вольфраму, условие, позволяющее получать высокоустойчивые карбиды.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс ЭИЛ графитовым электродом изучался при различных условиях обработки (варьировались энергия разряда W, удельное время обработки t_y и межэлектродная среда). Обработке подвергались технический титан и ряд его сплавов: ВТ6, ВТ3-1, ВТ14, ВТ20, ВТ23, ОТ4. В качестве анода использовались бруски из титана, тантала и вольфрама, а также графита марок МПГ-6 и ЭГ, с поперечным сечением 4х4мм^2 и 5х4мм^2. Порошки этих материалов выбирались по критерию хорошей сыпучести. Так, наиболее подходящими оказалась зернистость порошков в пределах 80-120 мкм. Эксперименты проводились на стандартных и экспериментальных установках для электроискрового легирования.

ОБСУЖДЕНЕЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый анализ поверхностных слоев, сформированных в процессе ЭИЛ, показал, что во всем диапазоне используемых параметров разряда и удельного времени обработки в этих слоях наблюдаются в основном три фазы – Ti, TiC (вероятнее Ti(CN)) и графит, хотя импульсные разряды в воздухе создают весьма благоприятные условия и для синтеза чистых нитридов и окислов титана [5] за счет образования плазмой разряда возбужденных молекул атомов и ионов кислорода и азота.

Очевидно, формирование такого состава связано с особенностями протекания процессов эрозии и переноса материала анода из графита на катод и его взаимодействия с титановой подложкой. Во-первых, благодаря интенсивным процессам диспергирования и сублимации анода – графита уже в начале процесса ЭИЛ на катоде в зоне воздействия разрядов появляется слой мелкодисперсного графита, который при дальнейшей обработке покрывает всю легируемую поверхность. Последующие разряды протекают в этом слое и через него, который, возможно, и защищает жидкую фазу титана от интенсивного окисления. Во-вторых, наличие большой концентрации углерода в зоне появления жидкой фазы титана обеспечивает в первую очередь синтез TiC (хотя у титана более высокое сродство к кислороду) и диффузию углерода в титановую подложку.

Количество синтезированного в слое TiC увеличивается с ростом энергии разряда ($\mathbf{E}_{р)}$ и в диапазоне $\mathbf{E}_р$ ~ 0,3…0,45Дж ($I_р$ ~ 1,4…2А) достигает максимальных значений практически у всех сплавов. В то же время количество титана в слое при этих же параметрах обработки изменяется незначительно. Очевидно, в этом диапазоне $\mathbf{E}_р$, благодаря конвекционному и гидродинамическому перемешиванию, почти вся жидкая фаза титана реагирует с углеродом анода, образуя TiC. Дальнейшее увеличение $\mathbf{E}_р$ приводит к снижению количества TiC в формируемом слое и небольшому росту Ti, что при больших энергиях разряда связано с частичным распылением за пределы зоны воздействия канала разряда осевшего на поверхность катода графита и появлением большого количества жидкой фазы титана. Такая картина характерна для ЭИЛ во всех средах: воздухе, аргоне, жидком азоте.

В этом же диапазоне $\mathbf{E_p}$ зависимость количества TiC от удельного времени обработки носит экстремальный характер. Например, при $\mathbf{E_p}$ ~ 0,32Дж максимум TiC наблюдается при t_y ~ 1,5…2 мин/см^2. Максимальное содержание в слое TiC может быть достигнуто и при $\mathbf{E_p}$ < 0,3Дж за счет увеличения t_y, но в этом случае характер физических процессов, связанных с синтезом TiC, возможно несколько другой, чем описанный выше. При небольших энергиях разряда (в нашем случае $\mathbf{E_p}$ < 0,3Дж) значительную роль начинают играть накопительные процессы [6] за счет увеличения t_y. Как показано в работе [7] в данном случае высокая концентрация и глубина проникновения элементов анода в катод в твердой фазе обеспечивается многократным воздействием импульсных разрядов. По мере воздействия разрядов идет насыщение приповерхностных слоев титана углеродом с образованием твердых растворов углерода в титане и в конечном итоге появлением TiC в областях пресыщения твердых растворов.

Результаты проведенных исследований указывают на перспективность практического использования технологии на основе ЭИЛ титана графитом, что и подтверждают данные работы [7]. Механизированный процесс ЭИЛ титановых деталей из сплавов ВТ9 и ВТ20 с предварительной обработкой поверхностей катодов-деталей цилиндрическим электродом из графита марки МПГ-6 при энергии разрядов 0,1Дж с удельным временем легирования 1 мин/см^2 (этот процесс условно можно назвать «пассивацией» поверхности) и последующей обработкой твёрдым сплавом Т15К6 с таким же удельным временем обработки, но при энергии разрядов 0,5Дж позволяет существенно снизить эрозию катода на начальном этапе ЭИЛ и формировать относительно равномерные по толщине слои из Т15К6, достигающие около 50мкм.

При использовании в этой технологии вращающегося вокруг своей рабочего электрода очень важно его положение по отношению к обрабатываемой поверхности. Наиболее устойчивый процесс ЭИЛ обеспечивается при углах к нормали от 12 до 30 градусов [8].

Синтез двойных соединений (карбидных фаз) при использованиях электродов из переходных металлов: Ti, Ta, W и графита.

Выбор титана, тантала и вольфрама связан с тем, что все они являются компонентами стандартных твердых сплавов типа ТК, ТТК и ВК и формируют устойчивые карбидные фазы с углеродом [9].

При использовании порошков применялись разные схемы подачи их в зону действия искровых разрядов. В первом случае порошок подавался в зону обработки через полый электрод, изготовленный из материала подложки (из стали или титана).

По другой схеме порошковый материал подавался в зону обработки сбоку обрабатывающего электрода из бункера, установленного на якоре вибрирующего электрода-инструмента (аппликатора). Такая схема позволяла подавать порошок в межэлектродный зазор дозировано, таким образом, чтобы искровые разряды, возникающие в нем, успевали бы “перерабатывать” поступающий материал.

С целью определения оптимального режима, при котором порошковый материал свободно мог бы попасть в зону действия электрических импульсов частоту вибрации обрабатывающего электрода варьировали плавно от 100Гц до 30Гц.

Процесс ЭИЛ осуществлялся в широком диапазоне энергий электрических разрядов от 0,3 до 10Дж.

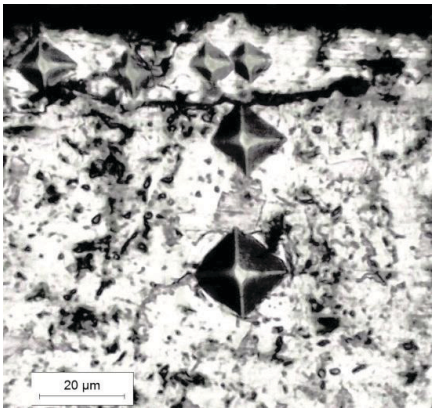


Рис. 1. Структура образца углеродистой стали Ст.45 с покрытием, полученной при ЭИЛ электродами из титана и графита на режиме с энергией разряда E_p = *1,0 Дж.*

Изучение влияния величины энергии электрических разрядов, частоты их следования и времени обработки позволили выяснить, что наиболее благоприятные условия для получения качественных слоев с наибольшим количеством карбидных фаз при ЭИЛ компактными электродами создаются при обработке с энергией разряда в пределах от 1,0 до 3,0Дж, при частоте следования импульсов 100Гц и рабочем токе 1,5-3,0А.

Меньшие значения энергии электрических импульсных разрядов относятся к режиму ЭИЛ с компактными электродами из титана и графита. На этом режиме получаются наиболее сплошные и равномерные по толщине покрытия с наименьшими дефектами (рис. 1).

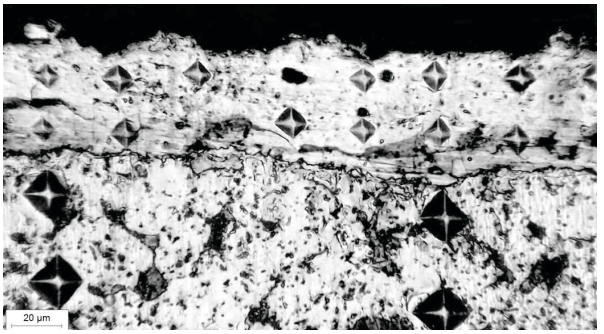
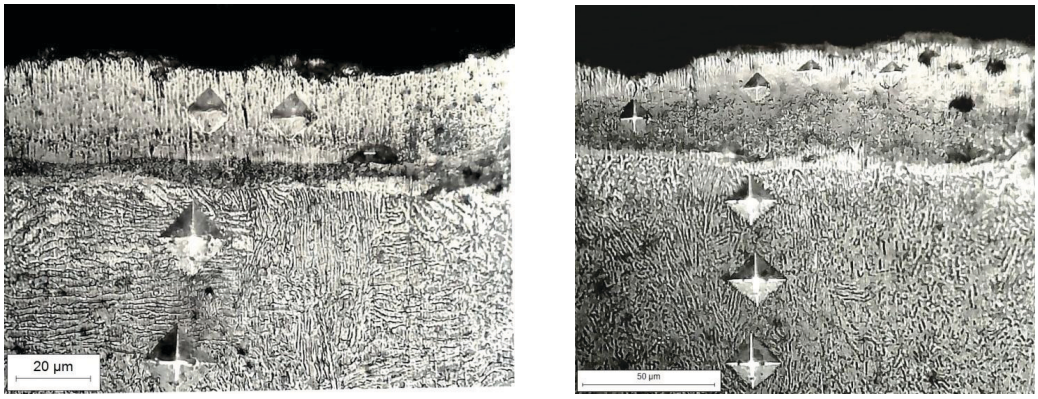


Рис. 2. Микроструктура покрытия на стали Ст.45, полученного при ЭИЛ смесью порошков из тантала и графита.

Боле качественные покрытия на стали Ст.45 были получены при ЭИЛ смесью порошков из тантала и графита (рис. 2).

Было установлено, что при ЭИЛ с дополнительным вводом порошка в межэлектродный промежуток (МЭП) влияние природы материала подложки на процесс формирования покрытия значительно меньше, чем при традиционном ЭИЛ с компактным электродом. Это наглядно видно на поперечных срезах образцов титанового сплава ОТ4 с покрытиями, сформированными при подаче в МЭП порошков вольфрама и графита, а также молибдена и графита (рис. 3).



а б

Рис.3. Микроструктура титанового сплава ОТ4, подвергнутого ЭИЛ смесью порошков из вольфрама и графита (а), молибдена и графита (б).

Следует отметить еще один немаловажный фактор в случае ЭИЛ с подачей порошков в МЭП. Это зернистость порошков. Опыты проводились с размерами частиц, начиная с 5 мкм до размеров 200 мкм. Оптимальные размеры частиц порошка оказались 80-120 мкм.

Несмотря на тонкое регулирование подачи порошка в зону обработки, перерабатывалась плазмой низковольтных электрических разрядов лишь его незначительная часть. Это связано с тем, что разряд имеет взрывной характер и появляющиеся динамические силы отбрасывают частицы порошка из зоны действия разрядов [10]. В большей степени это проявляется при ЭИЛ сталей порошками тугоплавких металлов: Ti, Ta и W, в связи, с чем трудно достигается хорошая оплошность и равномерность по толщине покрытий.

ВЫВОДЫ

1. Разработан процесс получения высокотвердых покрытий, содержащих карбидные фазы при последовательном электроискровом легировании электродами из графита и переходных металлов: Ti, Ta и W.

2. Установлена возможность получения многокомпонентных покрытий при подаче в межэлектродный промежуток смесей порошков и регулировать их состав и свойства.
3. Показано, что при электроискровом легировании с одновременной подачей порошков в зону обработки были получены гораздо более толстые покрытия, что является предпосылкой для повышения ресурса работы деталей, упрочнённых таким способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. МЕСЯЦ, Г. *Взрывная электронная эмиссия.* М.: Издательство физико-математической литературы. 2011. 280 p.
2. ЛАЗАРЕНКО, Б., ЛАЗАРЕНКО, Н. *Физика электроискрового способа обработки металлов*. În: *ЦБТИ МЭП*. 1946.
3. ЛАЗАРЕНКО, Б *Физические основы электроискровой обработки металлов*. În: *Вестник АН СССР*. 1959. nr. 6.
4. НИКОЛЕНКО, С., ВЕРХОТУРОВ, А. Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука. 2005, 219p.
5. ГИТЛЕВИЧ А., ДИМИТРОВА Г., ПУШКИНА Т., ЗБИГЛИ К. Образование нитридов при электроискровом легировании титана и его сплавов. În: *Электронная обработка материалов*. 1991. nr. 2, p.12-17.
6. ГИТЛЕВИЧ А., МИХАЙЛОВ В., ПАРКАНСКИЙ Н., РЕВУЦКИЙ В. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца. 1985. p.196.
7. МИХАЙЛОВ В., БАЧУ К., ПАСИНКОВСКИЙ Е., ПЕРЕТЯТКУ П. *К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов*. În: *Электронная обработка материалов*. 2006. nr.3, p.106-111. Disponibil: https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/106-111_21.pdf
8. МИХАЙЛОВ В., КУЛАКОВ В., НОСКОВ Ю. *Способ электроэрозионного нанесения покрытий*. Brevet USSR №1362577. Bul. №48. Publ. 30.12.87.
9. МИХАЙЛОВ В., КАЗАК Н., АГАФИЙ В.И., ЯНАКЕВИЧ А. *Синтез карбидных фаз в поверхностных слоях металлов при электроискровом легировании графитом и переходными металлами IV-VI групп*. În: *Порошковая металлургия.* 2019. nr.5/6, p.75-81. DOI:10.1007/s11106-019-00079-8.
10. МИХАЙЛОВ В., АБРАМЧУК, А. *Особенности электроискрового легирования алюминия и его сплавов.* În: *Электронная обработка материалов*. 1986. Nr. 2, p.36-41.