

06

## Исследование наноструктурных покрытий, синтезируемых методом электроискровой обработки

© Ю.К. Машков,<sup>1</sup> Д.Н. Коротаев,<sup>2</sup> М.Ю. Байбарацкая,<sup>3</sup> Б.Ш. Алимбаева<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Омский государственный технический университет,  
644050 Омск, Россия

<sup>2</sup> Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия,  
644080 Омск, Россия

<sup>3</sup> Омский автобронетанковый инженерный институт,  
644098 Омск, Россия  
e-mail: botagoz.alimbaeva@mail.ru

(Поступило в Редакцию 14 ноября 2014 г.)

Рассмотрены процессы формирования активационных и диссипативных энергетических потоков и синтеза наноструктурных покрытий при электроискровой обработке, а также результаты исследования влияния материала легирующих электродов и режимов обработки на элементный и фазовый составы, топографию и триботехнические свойства синтезируемых покрытий. Установлены элементный и фазовый составы модифицированных поверхностей и покрытий, увеличение параметра шероховатости  $Ra$  и значительное (до двух раз) снижение скорости изнашивания полимерных контрообразцов при трении по модифицированному стальному образцу.

### Введение

Повышение требований к надежности и долговечности деталей машин и технологического оборудования стимулирует развитие методов их поверхностного упрочнения и повышения износостойкости. В промышленности в зависимости от условий эксплуатации изделий применяются различные методы поверхностного упрочнения сталей и сплавов [1–4]. Все известные методы упрочнения имеют свои достоинства и область применения, но в полной мере не удовлетворяют современным требованиям к эффективности, универсальности и экономичности технологических процессов. Поэтому разработка эффективного, достаточно простого для освоения в промышленном производстве и экономичного метода упрочнения и повышения износостойкости деталей трибосистем является актуальной научной и практической задачей.

Наиболее перспективными можно считать методы поверхностного модифицирования деталей трибосистем с применением высококонцентрированных потоков энергии, к которым относится электроискровая обработка (ЭИО), позволяющая получать покрытия с высокими физико-механическими и триботехническими свойствами.

Формирование упрочненного слоя и тонкого покрытия при ЭИО происходит вследствие сложных плазмохимических и теплофизических процессов, реализуемых на локальных участках поверхности обрабатываемой детали, при которых на поверхности детали формируется тонкое покрытие, состоящее из материала легирующего электрода (ЛЭ) — катода, модифицированного элементами материала анода, и межэлектродной среды [5,6].

Целью настоящей работы является исследование влияния материалов ЛЭ и технологических режимов элек-

троискровой обработки на элементный и фазовый составы, топографию и триботехнические свойства покрытий, формируемых на поверхности стальных деталей.

### 1. Объект и методы исследования

Исследования проводились на образцах конструкционной легированной стали 15ХГН2ТА, широко применяющейся для изготовления шестерен, осей и валов коробок передач автомобилей, многоцелевых гусеничных и колесных машин и других видов техники. Поверхности образцов подвергались ЭИО различными электродами: стандартный электрод марки Т15К6, электрод ИМХ2<sup>1</sup>, содержащий 50% WC-Co, 50% Ni-Cr-B-Si; электрод Ш2 с минеральным сырьем Дальневосточного региона на основе TiC-Ni-Cr-Al-ШЛК (шеелитовый концентрат CaWO<sub>4</sub>) [7].

Обработку образцов выполняли на установке ЭИО модели ИМЭИ-1001-IMES с технологическими режимами: емкость конденсаторов  $C = 34–240 \mu\text{F}$ , анодно-катодное напряжение  $U = 80–160 \text{ V}$ , продолжительность обработки —  $t = 2–4 \text{ min/cm}^2$ . На сканирующем зондовом микроскопе NTEGRA Prima (НТ-МДТ, Россия) в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (к-АСМ) исследовали микрорельеф и определяли характерные размеры структурных элементов в поверхностном слое образцов, обработанных различными электродами.

Исследование элементного состава поверхностных слоев проводили на растровом электронном микроскопе Jeol JCM-5700 и рентгеновском энергодисперсионном спектрометре. Исследования структуры и фазового

<sup>1</sup> Электроды разработаны в Институте материаловедения Хабаровского научного центра СО РАН под руководством к.т.н. С.В. Николенко.

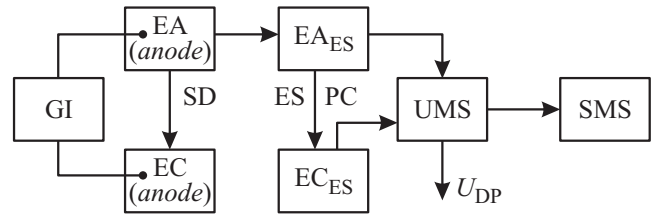
состава модифицированного поверхностного слоя проводились методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении в области углов  $2\theta = 5-120^\circ$ .

Характеристики триботехнических свойств исследовали на специальной установке при схеме трения „палец-диск“, контактном давлении  $P = 2.66 \text{ МПа}$  и скорости скольжения  $V = 1.20 \text{ м/с}$ . В качестве контрольных образцов были использованы цилиндрические пальцы из полимерного композиционного материала на основе ПТФЭ. После каждого испытания контрольные образцы протирались, сушились, взвешивались на микроаналитических весах ВЛР-200 с погрешностью не более  $0.25 \text{ мкг}$ . Влияние технологических режимов электроискровой обработки на скорость изнашивания сопряженных полимерных контрольных образцов изучали с использованием метода планирования полного многофакторного эксперимента типа  $N = 2^3 = 8$  [8]. Независимыми факторами были приняты:  $X_1$  — анодно-катодное напряжение между легирующим электродом и поверхностью образца,  $X_2$  — разрядная емкость конденсаторов,  $X_3$  — продолжительность обработки. В качестве функции отклика принята скорость изнашивания полимерных контрольных образцов.

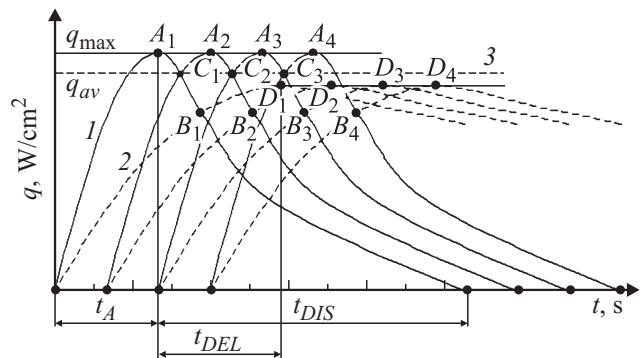
## 2. Результаты теоретических и экспериментальных исследований

Процесс образования концентрированного потока электронов при электрическом разряде и его взаимодействия со стальной основой можно представить в виде структурной схемы термодинамических процессов в системе „легирующий электрод (анод) — обрабатываемая деталь (катод)“ (рис. 1).

При сближении легирующего электрода с поверхностью обрабатываемой детали напряженность электрического поля возрастает, между ними возникает искровой разряд (SD). Поток электронов (ES) устремляется к поверхности катода (EC), кинетическая энергия заторможенных электронов аккумулируется в поверхностных слоях анода, переводя его в сильно возбужденное состояние ( $\text{EA}_{\text{ES}}$ ). При этом плотность потока электронов возрастает, превосходя критическое значение. Металл анода плавится, из него выделяется поток мелких частиц (PC), направляющийся к поверхности катода. Частицы нагреваются, закипают, и при взаимодействии с поверхностью катода образуют сильные адгезионные связи и частично диффундируют на незначительную глубину, модифицируя тонкий поверхностный слой. Вслед за частицами движется анод и при механическом контакте электродов происходит второй импульс тока и в зоне взаимодействия развиваются диффузионные процессы переноса микрочастиц на катод, химические реакции и формирование неустойчивой модифицированной структуры (UMS). В таком режиме работы системы „анод-катод“ на поверхности катода вследствие диссипативных процессов формируется тонкий слой покрытия с устойчивой модифицированной структурой (SMS).



**Рис. 1.** Структурная схема термодинамических процессов при ЭИО: GI — генератор импульсов, EA — анод в исходном состоянии, EC — катод в исходном состоянии, SD — искровой разряд, ES — поток электронов, PC — поток частиц,  $\text{EA}_{\text{ES}}$  — анод в возбужденном состоянии,  $\text{EC}_{\text{ES}}$  — катод в возбужденном состоянии, UMS — неустойчивая модифицированная структура, SMS — устойчивая модифицированная структура.



**Рис. 2.** Схема формирования энергетических активационных и диссипативных потоков при ЭИО: 1 — зависимость плотности мощности активационного процесса, 2 — зависимость плотности мощности диссипативного (теплового) процесса, 3 — плотность мощности при стационарном процессе.

Развитие активационных и диссипативных энергетических процессов при ЭИО можно представить в виде схемы формирования энергетических потоков с использованием временных зависимостей плотности мощности искрового разряда активационного процесса (рис. 2, кривая 1) и теплового диссипативного процесса (кривая 2). Плотность мощности единичного искрового разряда достигает максимального значения к концу периода активации в точке  $A_1$  за время  $t_A$ . Затем она снижается до нуля за время  $t_{\text{DIS}}$  вследствие рассеяния энергии.

Тепловые процессы развиваются медленнее, поэтому максимальная плотность мощности теплового диссипативного потока достигается в точке  $D_1$  с некоторым запаздыванием на время  $t_{\text{DEL}}$ . В точке  $B_1$  плотность мощности теплового диссипативного потока становится равной плотности мощности искрового разряда, т.е. достигается баланс между подводимым потоком электрической энергии и отводимым потоком тепловой энергии.

Таким образом, в системе устанавливаются и одновременно устойчиво функционируют два энергетических потока: 1 — активационный поток электрической энергии, 2 — диссипативный поток тепловой энергии.

Одновременное функционирование двух энергетических потоков приводит систему к стационарному термодинамическому состоянию и обеспечивает формирование устойчивого покрытия на поверхности катода.

В соответствии с первым началом термодинамики энергетическое состояние системы при электроискровом разряде можно представить в виде баланса энергии в системе:

$$q_{SD}t_{SD} = q_{AP}t_{AP} + q_{DP}t_{DP}, \quad (1)$$

где  $q_{SD}$  — плотность энергетического потока искрового разряда,  $q_{AP}$ ,  $q_{DP}$  — плотность энергетического потока активного и диссипативного процессов,  $t_{SD}$  — время искрового разряда,  $t_{AP}$ ,  $t_{DP}$  — время активного и диссипативного процессов.

В условиях стационарного состояния системы, согласно гипотезе И. Пригожина о локальном равновесии внутри малых областей неравновесной системы, можно использовать уравнение баланса энтропии в локальной форме [9]

$$\rho \frac{dS}{dt} + \nabla J_S = \theta \geq 0, \quad (2)$$

где  $\rho \frac{dS}{dt}$  — скорость прироста энтропии элемента объема,  $\nabla J_S$  — скорость оттока энтропии в окружающую среду,  $\theta$  — скорость возникновения (производство) энтропии внутри единицы объема в единицу времени.

Используя (2) для полного бесконечно малого приращения энтропии  $dS$ , получаем выражение

$$dS = (\theta - \nabla J_S)dVdt. \quad (3)$$

Положение о локальном равновесии внутри малых элементов областей неравновесной системы позволяет изучать практически очень важные неравновесные макросистемы, к числу которых относится система „легирующий электрод–обрабатываемая деталь“. С использованием этого подхода получено выражение для изменения энтропии системы в стационарном состоянии после интегрирования по объему и времени

$$dS = \int_V \int_t (\theta - \nabla J_S)dVdt. \quad (4)$$

Устойчивость этого состояния определяется балансом активационного и диссипативного энергетических потоков, который можно описать выражением

$$\Delta U_{UMS} = q_{SD}t_{SD} - T \int_V \int_t (\theta - \nabla J_S)dVdt - q_{DP}^*t_{DP}^*, \quad (5)$$

где  $\Delta U_{UMS}$  — величина поглощенной внутренней энергии при формировании УМС,  $q_{SD}$  — плотность энергетического потока искрового разряда,  $t_{SD}$  — время искрового разряда,  $\theta$  — скорость возникновения (производство) энтропии внутри единицы объема в единицу времени,  $\nabla J_S$  — скорость оттока энтропии в окружающую среду,  $q_{DP}^*t_{DP}^*$  — плотность диссипативного

энергетического потока в окружающую среду и время его действия,  $T$  — абсолютная температура.

Выражение (5) по физической сути представляет собой термодинамическую модель стационарного состояния открытой термодинамической системы легирующий электрод — обрабатываемая деталь в условиях ЭИО.

Результаты экспериментальных исследований влияния материалов ЛЭ на элементный состав синтезируемых покрытий на стальных образцах, обработанных электродами Т15К6, Ш2 и ИМХ2, приведены табл. 1.

Полученные результаты показали, что элементный состав исходной поверхности стального образца отличается от состава покрытий, сформированных при модифицировании различными электродами. В составе покрытий не установлено наличие ряда легирующих элементов стали 15ХГН2ТА: хрома, марганца, титана и никеля. При этом установлено присутствие вольфрама, кислорода и кремния, что можно объяснить эрозией легирующих элементов и их малой концентрацией в стали, а также взаимодействием химических элементов электродов со сталью.

Исследование влияния ЭИО на фазовый состав покрытий показало, что электроискровая обработка стандартным электродом Т15К6 приводит к появлению в поверхностном слое карбида титана (TiC), имеющего кубическую решетку с периодом  $a = 4.318 \text{ \AA}$ , а также фаз  $(CrTi)_2O_3$  и FeO в незначительном количестве. При этом пиков от некоторых кристаллических фаз исходного материала не наблюдается, что говорит об отсутствии перемешивания материалов легирующего электрода и основы.

Электроискровая обработка электродом ИМХ2 приводит к образованию в покрытии интерметаллидов FeNi<sub>3</sub> с кубической сингонией ( $a = 3.556 \text{ \AA}$ ) и CrNiW ( $a = 3.573 \text{ \AA}$ ) (рис. 3, табл. 2). Обработка рентгенограм показала также, что в поверхностном слое наблюдаются интенсивные пики, соответствующие твердому раствору CrFe с параметром решетки ( $a = 2.872 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ ).

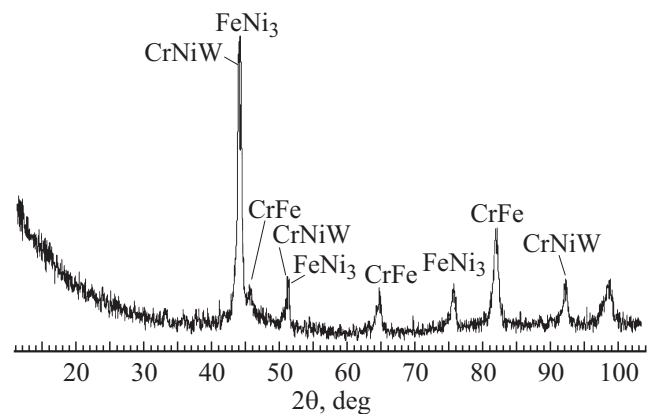


Рис. 3. Рентгенограмма поверхностного слоя образца стали 15ХГН2ТА, легирующей электродом ИМХ2 в режиме:  $U = 80 \text{ V}$ ,  $C = 60 \mu\text{F}$ ,  $t = 3 \text{ min/cm}^2$ .

**Таблица 1.** Элементный состав покрытий на образцах из стали 15ХГН2ТА

Образец	Химический элемент, %							
	Fe	Cr	Mn	Ni	Si	Ti	W	O
Сталь 15ХГН2ТА (исходная)	95.3	1.09	1.95	1.66				
Покрытие ЛЭ Т15К6	54.87					12.34	32.8	
Покрытие ЛЭ ИМХ2	23.73	14.39		58.02	386			
Покрытие ЛЭ Ш2	47.05			7.32		29.56		16.07

**Таблица 2.** Фазовый состав покрытий, тип и параметры кристаллических решеток стали 15ХГН2ТА после ЭИО легирующим электродом ИМХ2

$2\theta$	$d_{\text{exp}}, \text{Å}$	Фазы		
		FeNi <sub>3</sub>	CrNiW	CrFe
43° 90'	2.06		Кубическая $a = b = c = 3.573 \text{ Å}$	
44° 00'	2.05	Кубическая $a = b = c = 3.556 \text{ Å}$		
44° 50'	2.03			Кубическая $a = b = c = 2.872 \text{ Å}$

**Таблица 3.** Параметры поверхности исходного и модифицированных образцов

Образец / параметр	Характерный размер структуры $D$ , nm	$Ra$ $\mu\text{m}$	Высота наибольшего выступа профиля $R_p$ , nm	Глубина наибольшей впадины профиля $R_v$ , nm
Сталь 15ХГН2ТА	2000–2500	$\approx 1.6$	379.0	344.8
Покрытие ЛЭ Т15К6	200–250	$\approx 2.5$	477.3	378.5
Покрытие ЛЭ Ш2	150–200	$\approx 3.2$	504.1	485.7
Покрытие ЛЭ ИМХ2	250–300	$\approx 6.3$	538.3	484.4

Следовательно, в результате электроискровой обработки легирующим электродом ИМХ2 на поверхности образцов образуется слой, представляющий собой смесь интерметаллидов с участием железа, хрома и никеля. Их образование является следствием микрометаллургических процессов, протекающих на катоде в результате перемешивания и химического взаимодействия компонентов электрода с материалом основы.

Поверхностный слой, сформированный при обработке электродом Ш2 на стали 15ХГН2ТА, содержит фазы FeC, CrFe, CrTiC и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Топография покрытий, полученных методом ЭИО с различными ЛЭ показана на рис. 4.

Установлены характерные размеры структурных элементов ( $D$ ) покрытий, полученных при обработке различными ЛЭ, а также высотные параметры шероховатости поверхности: среднее арифметическое отклонение профиля ( $Ra$ ), глубину наибольшей впадины ( $R_v$ ) и высоту наибольшего выступа ( $R_p$ ) профиля поверхностей образцов (табл. 3).

Приведенные результаты показывают, что параметры:  $Ra$ ,  $R_p$  и  $R_v$  изменяются в зависимости от материала электрода. Параметры увеличиваются в

следующем порядке: исходное состояние поверхности → обработка электродом Т15К6 → обработка электродом Ш2 → обработка электродом ИМХ2. При этом параметр  $Ra$  увеличивается в 1.5–3.9 раза.

Полученные значения характерных размеров структурных элементов поверхности показывают, что в модифицированных образцах по сравнению с исходным состоянием они уменьшаются в 8–13 раз. Минимальные размеры параметра  $D$  получены при обработке электродом Ш2.

Триботехнические свойства структур, формирующихся на стальной основе при ЭИО, оценивали по скорости изнашивания полимерных контрообразцов при трении скольжения по модифицированной поверхности стальных образцов, обработанных электродом ИМХ2. Результаты испытаний показали, что скорость изнашивания полимерных контрообразцов в металлополимерной паре трения уменьшается в 1.7 раза при трении по модифицированному стальному образцу.

Оптимизационное исследование по методу „крутого восхождения“ позволило установить область оптимальных режимов ЭИО: напряжение  $U \approx 145–150 \text{ V}$ , емкость конденсаторов  $C \approx 225–230 \mu\text{F}$ . Следовательно,

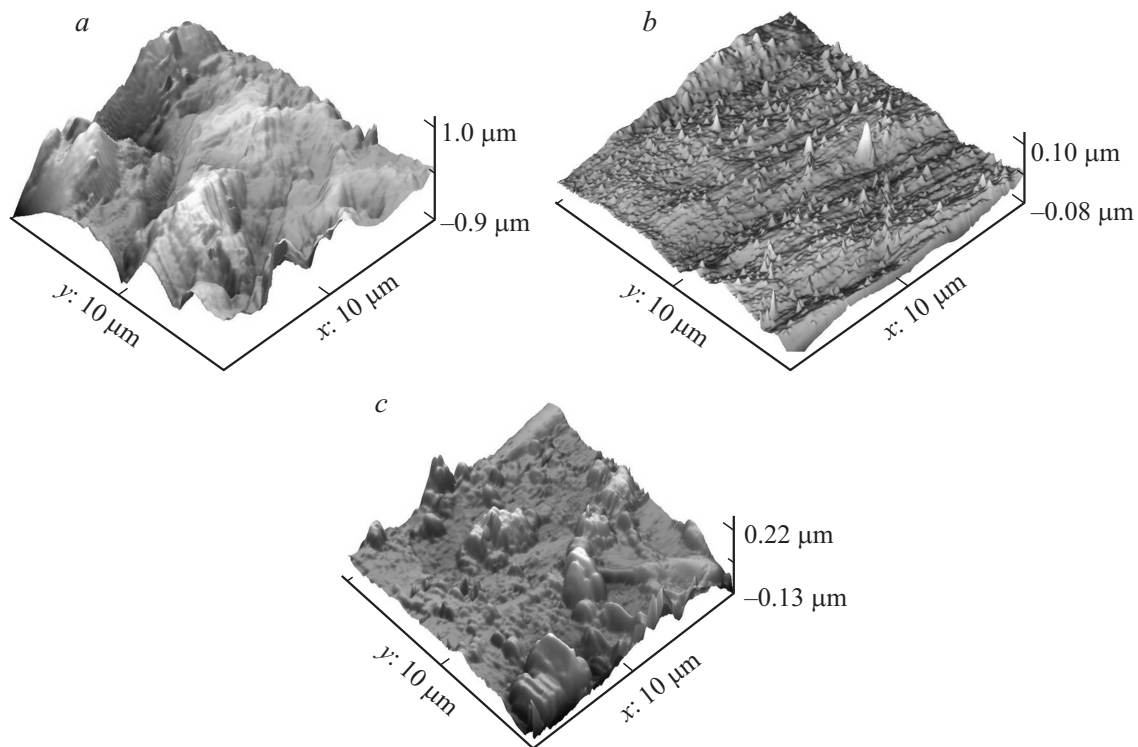


Рис. 4. Топография поверхности образцов, обработанных электродами: Т15К6 (а), ПШ2 (б), ИМХ2 (с).

вышеуказанный технологический режим целесообразно рекомендовать для ЭИО металлических деталей металлополимерных пар трения в качестве оптимального.

### 3. Заключение

1. На основе анализа термодинамики физико-химических процессов при ЭИО с использованием схемы формирования активационных и диссипативных энергетических потоков и гипотезы И. Пригожина о локальном равновесии внутри малых областей неравновесной системы предложена термодинамическая модель стационарного состояния открытой термодинамической системы легирующий электрод–обрабатываемая деталь.

2. Методом к-АСМ установлено значительное (в 8–13 раз) уменьшение характерных размеров структурных элементов ( $D$ ) в покрытиях, сформированных ЭИО различными электродами, в сравнении с исходной (немодифицированной) поверхностью. При этом наблюдается увеличение параметра шероховатости  $Ra$  более чем в 3 раза, что объясняется высоким уровнем энергетического воздействия.

3. Установлена закономерность формирования покрытий при обработке различными легирующими электродами, заключающаяся в том, что фазовый состав покрытий определяется химическим составом ЛЭ.

4. Методами планирования факторного эксперимента и оптимизации режимов электроискровой обработки установлены оптимальные режимы обработ-

ки: напряжение  $U = 145–150$  В, емкость конденсаторов  $C = 225–230$  мкФ, продолжительность обработки  $t = 3–4$  мин/см<sup>2</sup>, обеспечивающие наибольшее снижение скорости изнашивания полимерного контртела и рекомендуемые при разработке технологических процессов ЭИО.

### Список литературы

- [1] Байбарацкая М.Ю., Пальянов А.А., Машков Ю.К. // Трение и износ. 2004. Т. 25. № 4. С. 434–439.
- [2] Батаева Е.А., Батаев И.А., Буров В.Г., Тушинский Л.И., Голковский М.Г. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 3 (645). С. 3–6.
- [3] Бирюков В.П. // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2012. № 1. С. 31–34.
- [4] Кузнецова Т.А., Андреев М.А., Маркова Л.В. // Трение и износ. 2005. Т. 26. № 5. С. 521–529.
- [5] Кортаев Д.Н., Иванова Е.В. // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 6. С. 81–84.
- [6] Кортаев Д.Н., Машков Ю.К., Алимбаева Б.Ш. // Матер. VIII Междунар. науч.-практ. конф. Динамика систем, механизмов и машин. Омск, 2012. Кн. 2. С. 371–374.
- [7] Николенко С.В., Верхотуров А.Д. Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005. 218 с.
- [8] Евдокимов Ю.А., Колесников В.И., Тетерин А.М. Планирование и анализ экспериментов при решении задач трения и износа. М.: Наука, 1980. 228 с.
- [9] Пригожин И., Кондипуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.