

Особливості формування структури та властивості покриттів на сталі після електроіскрового легування у рідинних насичувальних середовищах з вуглецьвмісними порошками

С. І. Сидоренко, член-кореспондент НАН України

Є. В. Іващенко, кандидат технічних наук

Г. Г. Лобачова, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України "КПІ", Київ

Досліджені структура, фазовий склад та мікротвердість покриттів на сталі ст.3, що утворилися в процесі електроіскрового легування цирконієм, титаном, хромом у середовищі гліцерину з додаванням порошоків графіту та карбідів перехідних металів ZrC, TiC, Cr₃C₂. Встановлено, що одержані покриття мають локально неоднорідну структуру, яка являє собою пересичені тверді розчини легувального елемента та заліза, додатково збагачені карбідами цирконію, титану, хрому, внаслідок чого збільшується поверхнева мікротвердість від 3,5 до 9,9 ГПа.

Необхідність покращення експлуатаційних характеристик деталей машин та різального інструменту у більшості випадків стосується лише їх робочих поверхонь. Ефективним та перспективним методом поверхневої обробки є електроіскрове легування (ЕІЛ). З використанням електродів із струмопровідних матеріалів можна отримати покриття з унікальними фізико-механічними властивостями, що дозволяє суттєво скоротити витрати цінних металів, які наносяться на сталеву основу. Але складність фазових та структурних перетворень металевих поверхонь в процесі ЕІЛ не дозволяє повною мірою використовувати всі потенційні можливості методу, що викликає потребу розробки нових та вдосконалення існуючих режимів обробки.

З літературних джерел [1 – 3] відомо, що створення зміцнених покриттів з підвищеним вмістом карбідних фаз, що мають високі механічні характеристики, досягалось шляхом ЕІЛ з використанням легувальних електродів, в складі яких є карбіди перехідних металів. Але такі аноди є тугоплавкими, що уповільнює ефективне формування покриття під час дії низьковольтних розрядів.

Перелічені вище недоліки можна усунути шляхом ЕІЛ перехідними металами, які мають здатність до карбідоутворення, у рідинних вуглецьвмісних насичувальних середовищах без доступу повітря.

Структура і фізико-механічні властивості

Метою даної роботи є дослідження структури, фазового складу та мікротвердості покриттів, одержаних під час ЕІЛ хромом, титаном та цирконієм у рідинних середовищах, що містять порошкоподібні компоненти (графіт або карбіди ZrC , TiC , Cr_3C_2).

Для досягнення поставленої мети проведено серію експериментів ЕІЛ поверхні сталі ст.3 у рідинному середовищі з додаванням порошоків відповідно до схем, наведених у таблиці.

Схеми процесів ЕІЛ сталі ст.3 в насичуючих середовищах

Анод	Середовище при ЕІЛ	Склад середовища
Cr	гліцерин	100 % гліцерин
Ti Zr	гліцерин + графіт	75 % гліцерин + 25 % графіт
Cr	гліцерин + карбід Cr_3C_2	75 % гліцерин + 25 % карбід MeC
Ti	гліцерин + карбід TiC	
Zr	гліцерин + карбід ZrC	

Вихідні зразки (катоди при ЕІЛ) були виплавлені в лабораторній електродуговій печі на мідному поді, охолоджуваному водою, з вольфрамовим електродом у атмосфері технічно чистого аргону. Перед експериментами зразки підлягали стабілізаційному відпалюванню у вакуумі за температури $900 - 1000$ °C ($1173 - 1273$ К) протягом $(14,4 - 36,0) \cdot 10^3$ с (4 – 10 годин) та прокатці з проміжним відпалюванням за температури 900 °C (1173 К). Виготовлені зразки мали циліндричну форму діаметром 6 – 10 мм висотою 6 – 12 мм.

Легувальні електроди були виготовлені з високо чистих перехідних металів: цирконію (до 99,9 % Zr по масі); титану (до 99,9 % Ti по масі); хрому (до 99,9 % Cr по масі).

ЕІЛ здійснювалося на установці “Элитрон – 26 А” за струму розряду 2 А, напруги 60 В, частоти коливання аноду 50 Гц та тривалості обробки 3 хвилини на 1 см².

Мікроструктурний аналіз досліджуваних зразків сталі ст.3 після усіх зазначених процесів ЕІЛ виявив, що структура приповерхневої зони складається з легованого шару (покриття), зони термічного впливу та матеріалу основи. Товщина покриття складає від 20 до 50 мкм.

Встановлено, що покриття, отримані після ЕІЛ у рідинному вуглецьвмісному середовищі (гліцерині) з порошком карбіду (Cr_3C_2 , TiC , ZrC) або графіту мають локально неоднорідну структуру, яка складається з областей з різним вмістом легувального елемента, заліза та карбідів (рис. 1). Виникнення такої структури пов'язано з тим, що частинки порошоків, які не переплавились під час швидкісного нагрівання та охолодження, осідають у легований шар у вигляді темнотравлених включень, до яких додаються дисперсні частинки зі сталевий основи. Співвідношення між розчиненими та нерозчиненими частинками в легованому шарі визначається їх термічною

Структура і фізико-механічні властивості

стійкістю та температурою плавлення. Це сприяє формуванню різних за величиною мікрооб'ємів вуглецю у вигляді включень графіту або карбідів ZrC , TiC , Cr_3C_2 .

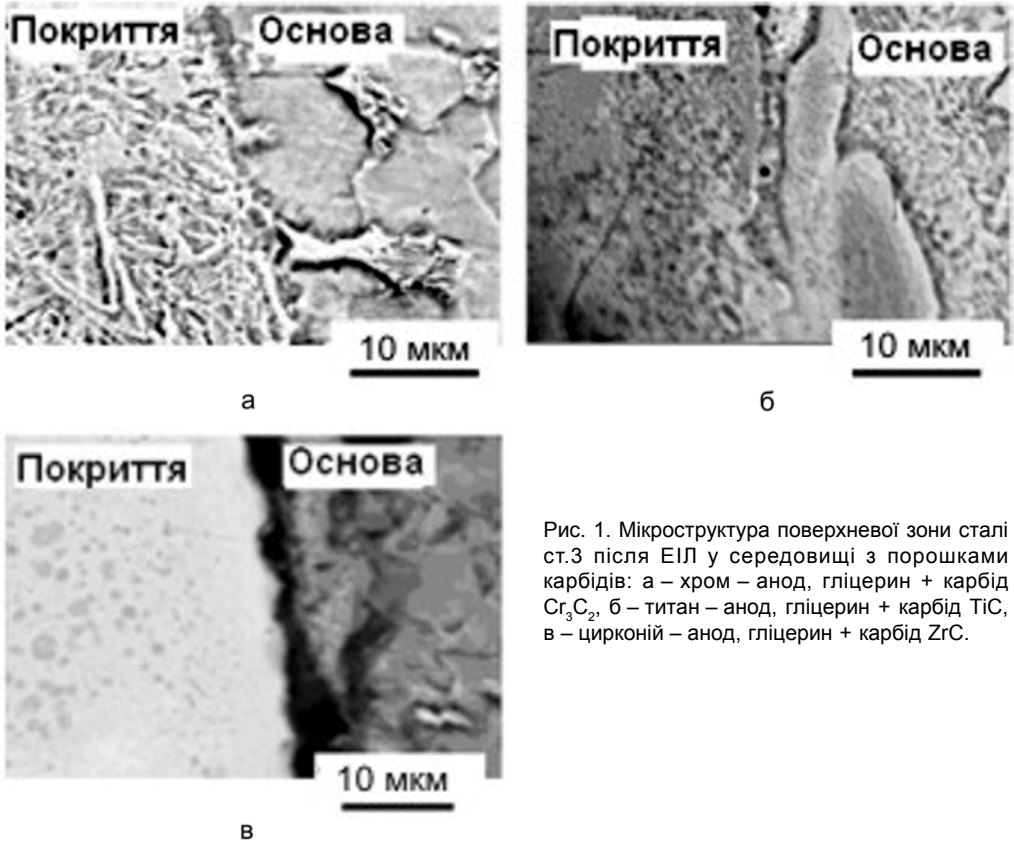


Рис. 1. Мікроструктура поверхневої зони сталі ст.3 після ЕІЛ у середовищі з порошками карбідів: а – хром – анод, гліцерин + карбід Cr_3C_2 , б – титан – анод, гліцерин + карбід TiC , в – цирконій – анод, гліцерин + карбід ZrC .

Детальне дослідження будови приповерхневої області проводилося на поперечному шліфі зразка після ЕІЛ цирконієм в середовищі гліцерин + ZrC (рис. 2). На фотографії, зробленій на растровому електронному мікроскопі, спостерігається висока неоднорідність травлення легованої зони, яка створює складний візерунок, подібний до дрібнодисперсної дендритної структури, де також виявляються області колоподібної форми з підвищеною травимістю, розміри яких складають 0,3 – 1,5 мкм (рис. 2 а, б).

Дані точкового мікрорентгеноспектрального аналізу області покриття (рис. 2 б) показали, що темнотравлені ділянки ("1") мають хімічний склад: 79 % Zr та 21 % Fe (без урахування вмісту вуглецю, що не реєструється даним методом). Отже, такі області є частинками карбиду цирконію, частково збагачені залізом. Частинки карбиду ZrC проникають у розплавлену ділянку з міжелектродного середовища при дії електроіскрового розряду. Разом з тим на електронних мікрофотографіях виявляються ділянки, в яких концентрація цирконію коливається від 59,5 % ("2") до 55,2 % ("3"). Решта матеріалу – залізо (без урахування вмісту вуглецю).

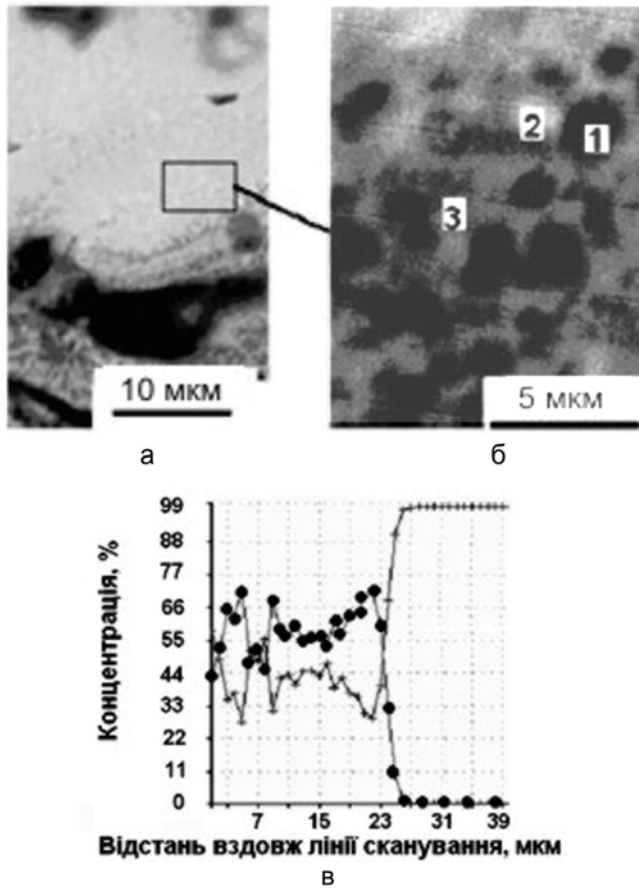


Рис. 2. Поверхнева зона сталі ст.3 після ЕІЛ цирконієм у середовищі гліцерин + карбід ZrC. а, б – мікроструктура ділянки покриття, в – концентраційний розподіл металів електродів. ◆ – Zr, + – Fe.

Концентраційний розподіл на межі покриття-основа – є неоднорідним, про що свідчать різкі стрибки на графіку (рис. 2 в). Зміна концентрації легуючого елементу (цирконію) знаходиться в межах від 50 до 70 %.

За даними рентгеноспектрального аналізу, можна зробити висновок, що в легованій зоні виникає пересичений твердий розчин заліза в цирконії, що не відповідає рівноважній діаграмі стану Fe – Zr, згідно якої максимальна розчинність заліза в цирконії складає 0,15 %. Такий ефект може бути зумовлений високою температурою розплавлених компонентів – цирконію та заліза, інтенсивним перемішуванням рідини під дією гідродинамічних сил (ефект Марангоні) та надвисокою швидкістю охолодження, що перешкоджає утворенню рівноважної структури.

Під час ЕІЛ в середовищі гліцерину, який містить вуглець, локальні ділянки, збагачені карбідними включеннями, з'являються завдяки вуглецю, що міститься у насичувальному середовищі та поверхневому шарі вихідного сталевих зразка. Область таких виділень спостерігається в межах легованого шару вздовж границі з матеріалом основи.

Зона термічного впливу при ЕІЛ як у середовищі з додаванням порошкоподібного графіту або карбідів легувальних елементів, так і у гліцерині не має чіткої границі з матеріалом основи. У деяких випадках спостерігаються оплавлені ділянки, що заглиблюються у основу на більшій відстані у порівнянні з межею всього легованого шару, а перехідна зона збіднюється вуглецем, що переходить у легований шар, і в результаті цього перлітні зерна набувають явного феритного вигляду та подрібнюються (рис. 3). Отже, формування подібної структури може свідчити про те, що у зоні термічного впливу відбулась швидкісна перекристалізація, що призвела до розчинення вуглецю у γ -залізі та виникнення пересичених α -твердих розчинів при швидкісному охолодженні.

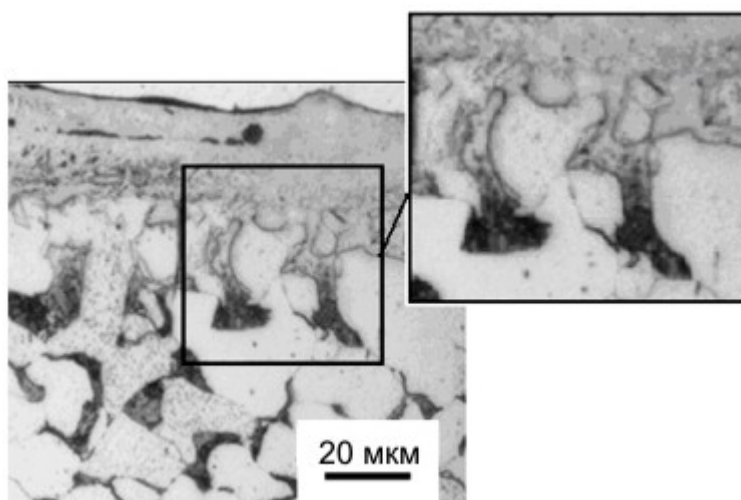


Рис. 3. Мікроструктура зони термічного впливу сталі ст.3 після ЕІЛ титаном у середовищі гліцерин + порошок графіту.

Фазовим рентгенівським аналізом легової зони сталі ст.3 після ЕІЛ у гліцерині зафіксовані рефлекси α -заліза та карбиду перехідного металу, який утворився в результаті взаємодії металу аноду (хром, титан або цирконій) з вуглецем (рис. 4 а). Додавання до гліцерину порошку графіту або карбиду у концентрації 25 об. % приводить до формування у покритті додаткових включень карбиду перехідного металу (аноду), про що свідчить збільшення кількості та інтенсивності рефлексів на дифрактограмі у порівнянні з обробкою у гліцерині (рис. 4 б).

Наявність додаткових включень карбиду у покритті сприяє підвищенню його мікротвердості від 3,5 – 5,0 ГПа після ЕІЛ у гліцерині до 7 ГПа після ЕІЛ титаном у суміші гліцерину з порошком TiC та 10 ГПа після ЕІЛ цирконієм у суміші гліцерину з порошком ZrC (рис. 5).

Висновки Встановлено, що після ЕІЛ сталі ст.3 у вуглецевмісному рідинному середовищі з додаванням порошків графіту та карбідів Cr_3C_2 , TiC, ZrC (25 об. %) утворюються покриття з локально неоднорідною

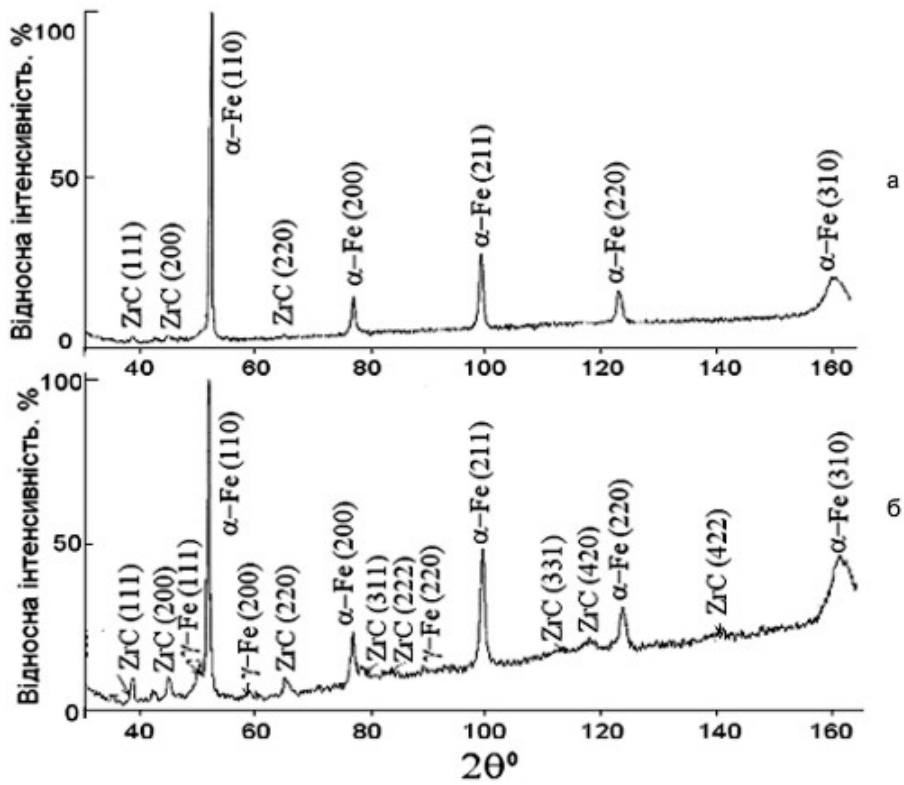


Рис. 4. Фазовий склад легованого шару сталі ст.3 після ЕІЛ цирконієм у середовищі. а – гліцерин, б – гліцерин + порошок ZrC.

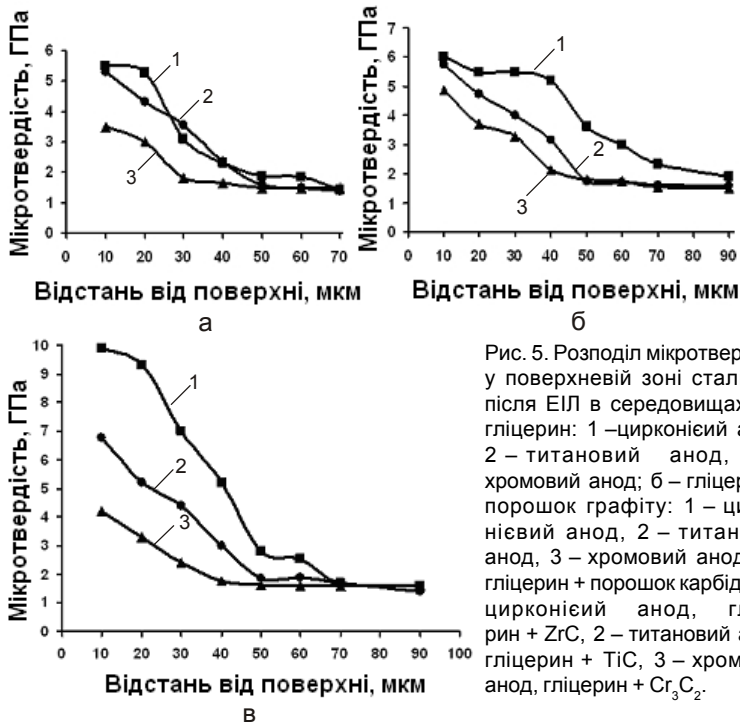


Рис. 5. Розподіл мікротвердості у поверхневій зоні сталі ст.3 після ЕІЛ в середовищах: а – гліцерин: 1 – цирконієвий анод, 2 – титановий анод, 3 – хромовий анод; б – гліцерин + порошок графіту: 1 – цирконієвий анод, 2 – титановий анод, 3 – хромовий анод; в – гліцерин + порошок карбиду: 1 – цирконієвий анод, гліцерин + ZrC, 2 – титановий анод, гліцерин + TiC, 3 – хромовий анод, гліцерин + Cr_3C_2 .

структурую, яка являє собою області з різним вмістом легувального елемента, елемента основи, вуглецю та включень карбідів, що містить насичуюче середовище.

Мікрорентгеноспектральний аналіз легованих шарів виявив наявність пересичених твердих розчинів залізо – карбідоутворюючий елемент (Fe – Cr, Fe – Ti, Fe – Zr), що значно перевищує граничну розчинність цих елементів згідно діаграм рівноважного стану.

Найвища мікротвердість легованого шару встановлена після ЕІЛ цирконієм у гліцерині (5,5 ГПа) та у сумішах гліцерину з порошками графіту (6,3 ГПа) або карбиду ZrC (10 ГПа).

Література

1. Верхотуров А.Д. Особенности эрозии переходных металлов при ЭИЛ // Электронная обработка материалов. – 1981. – 6. – С. 18 – 21.
2. Кушцов С.Г., Фоминых М.В., Мухинов Д.В. Разработка технологии электроискрового легирования // Изв. Сибирского ЦИО РАН. – 2010. – 12, 1(2). – С. 407 – 411.
3. Подлесов В.В. Электроискровое легирование сталей электродными материалами TiC – интерметаллид. Свойства легированных слоев // Электронная обработка материалов. – 1995. – 4. – С. 19 – 22.

Одержано 26.05.14

С. И. Сидоренко, Е. В. Иващенко, Г. Г. Лобачёва

Особенности формирования структуры и свойства покрытий на стали после электроискрового легирования в жидкостных насыщающих средах с углеродсодержащими порошками

Резюме

Исследованы структура, фазовый состав и микротвердость покрытий на стали ст.3, образовавшихся в процессе электроискрового легирования (ЭИЛ) цирконием, титаном, хромом в среде глицерина с добавлением порошков графита и карбидов переходных металлов ZrC, TiC, Cr₃C₂. Установлено, что полученные покрытия имеют локально неоднородную структуру, которая представляет собой пересыщенные твердые растворы легирующего элемента и железа, дополнительно обогащенные карбидами циркония, титана, хрома, вследствие чего увеличивается поверхностная микротвердость от 3,5 до 9,9 ГПа.

S. I. Sidorenko, Ie. V. Ivashchenko, G. G. Lobachova

Features of the formation and properties of coatings on steel after electric-spark alloying in liquid saturating environment with carbon-containing powder

Summary

The structure, phase composition and microhardness of coatings on steel, formed during Electric-spark alloying (ESA) by zirconium, titanium, chrome in glycerol environment with the addition of graphite and transition metal carbides ZrC, TiC, Cr₃C₂ powders were

investigated. It was determined that produced coatings have locally heterogeneous structure, which is a supersaturated solid solution of alloying elements and iron, in addition enriched by carbides of zirconium, titanium, chrome, which increase the surface microhardness from 3.5 to 9.9 GPa.

УДК 621. 669.14.018

Властивості ливарного сплаву на основі евтектики нікель-карбід ванадію

Г. П. Дмитрієва, кандидат технічних наук

Т. С. Черепова, кандидат технічних наук

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Досліджено властивості евтектичного композиту на основі нікелю з карбідом ванадію. Експериментально встановлено комплекс легуючих елементів, який дозволяє отримати ливарні сплави з температурою плавлення не нижче 1300 °С зі стабільним фазовим складом і структурою. Визначені твердість при кімнатній температурі і зносостійкість в умовах, наближених до умов експлуатації лопаток газотурбінних двигунів в температурному інтервалі від 20 до 100 °С. Сплав отримано промисловим способом, запатентовано і рекомендовано до впровадження в якості матеріалу для захисту контактних поверхонь робочих лопаток газотурбінних двигунів замість серійного нікелевого сплаву ВЖЛ-2.

Вимоги до експлуатаційних характеристик газотурбінних двигунів постійно зростають, підвищуються робочі температури до 1000 – 1100 °С, збільшуються питомі навантаження на контактуючі деталі двигуна, внаслідок чого вони окислюються і зношуються. Поверхні верхніх бандажних полиць є одним з елементів робочої лопатки турбіни, які зношуються найбільше [1].

Метою роботи було вивчення можливості створення ливарного евтектичного композиційного матеріалу на нікелевій основі із температурою плавлення не нижче 1300 °С і зносостійкістю вищою, ніж у серійного сплаву на нікелевій основі ВЖЛ-2, який плавиться при 1220 – 1260 °С і застосовується для захисту контактуючих поверхонь лопаток газотурбінних двигунів (ГТД) від зношування при температурах до 900 °С [2].

Здатність фаз втілення підвищувати твердість сплавів евтектичного складу на основі більшості промислових сплавів [3] може бути вирішенням поставленої задачі. Відомо, що монокарбіди перехідних металів знаходяться у термодинамічній рівновазі з металами групи заліза, утворюючи квазібінарні системи з діаграмою плавлення евтектичного типу [4]. Евтектичні карбіди створюють армуючий ефект і надають сплаву міцності та твердості і ці властивості тим вищі, чим більший вміст карбідної фази в евтектиці. Серед карбідів металів IV і V груп найбільшу об'ємну долю в евтектиці з нікелем (≈ 15 об. %) при температурі плавлення 1310 °С має карбід ванадію, тому евтектичні сплави системи Ni-VC обрані об'єктом