Применение технологии электроискрового легирования и модифицированных СВС-электродных материалов для повышения стойкости прокатных валков стана горячей прокатки. Часть 1. Особенности формирования покрытий на подложках из белого чугуна СПХН-60

*А. Е. Кудряшов, Е. И. Замулаева, Е. А. Левашов, О. С. Манакова, М. И. Петржик

Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, 119049, Россия, ^{*}e-mail: <u>aekudr@yandex.ru</u>

Процесс электроискрового легирования образцов из белого чугуна СПХН-60 проводили в два этапа. На первом этапе наносили барьерный подслой, на втором – многофункциональное защитное покрытие. По результатам расчета критерия Палатника выбраны два материала электродов для формирования подслоя – никель и хром. Изучено влияние подслоя на особенности формирования электроискровых покрытий при применении твердосплавных электродов СТИМ-40НАОКн (TiC – NiAl + ZrO₂^{нано}) и СТИМ-110Кн (TiB₂ – NiAl + ZrO₂^{нано}). Проведены исследования фазового состава и шероховатости сформированных покрытий. Нанесение подслоя способствует увеличению тугоплавких фаз в покрытиях. Шероховатость покрытий (R_a) составляет 3,37–8,20 мкм, а прочность сцепления двухслойных электроискровых покрытий к подложке превышает 100 Н.

Ключевые слова: электроискровое легирование (ЭИЛ), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), белый чугун, подслой, нанодисперсный порошок, фазовый состав, шероховатость.

УДК 621.9.048.4 DOI: 10.5281/zenodo.1464851 ВВЕДЕНИЕ

В прокатном производстве прокатные валки являются дорогостоящим инструментом, ресурс которых во многом влияет на себестоимость выпускаемой продукции. Одной из важнейших способствующих увеличению выпуска мер, проката, улучшению качества металлопродукции и снижению расходов по переделу, является повышение стойкости прокатных валков. Согласно [1], 6÷8% стоимости прокатного стана составляет стоимость прокатных валков; 20÷25% времени работы прокатного стана уходит на перевалки валков; в общих расходах по переделу затраты на валки по стану горячей прокатки равняются 15÷17%.

В процессе эксплуатации прокатные валки для горячей прокатки подвергаются экстремальным нагрузкам: треф валка испытывает напряжения кручения, шейка – кручения и изгиба, бочка – напряжения изгиба и кручения от действия вертикального давления металла на валки и напряжения изгиба от действия боковых давлений [1]. В результате взаимодействия с разогретым металлом или окалиной рабочая часть валка подвергается износу, при котором происходит изменение формы и размеров валков. Основными причинами изменения формы и размеров являются тепловой, окислительный, фрикционный и абразивный износ, а также разгарные трещины, образующиеся на поверхности валка из-за циклического нагрева и охлаждения в процессе эксплуатации [1–3].

Ресурс прокатных валков зависит от многих факторов – от применяемых материалов, технологии их изготовления, квалификации персонала, условий проведения термической обработки, оптимальных режимов их эксплуатации, эффективности применяемых смазок и охлаждающих жидкостей, от свойств рабочей поверхности [4–11].

Проведение постоянного мониторинга качественных параметров работающих валков (температура, твердость, заданный и фактический профиль) позитивно влияет на увеличение стойкости валков [8].

Повышение стойкости валков возможно только в комплексе мероприятий, и не всегда применение прогрессивных материалов с улучшенными характеристиками является экономически и технологически целесообразным.

Применение чугунных валков связано с их высокой износостойкостью, хорошим качеством

поверхности прокатываемого металла, а также низкой стоимостью изготовления.

Для повышения стойкости чугунных валков проводят легирование и модифицирование чугуна различными химическими элементами [8, 9, 12–16]. Дополнительное легирование Сг, Мо, W и V рабочего слоя валков из хромоникелевого чугуна способствовало повышению их стойкости [8]. Введение бора (0,06%) в валковый чугун ЛПХНМд-71И [9] способствовало упрочнению цементита из-за образования бороцементита Fe₃C_nB_{1-n}, что привело к повышению ресурса валков.

Ресурс валка зависит от структуры материала. Так валки из чугуна, имеющие мелкозернистую структуру (зерно 3–7 мкм) и низкое содержание графита (до 4%), характеризуются повышенной эксплуатационной стойкостью по сравнению с валками с крупнозернистой структурой (10–12 мкм) и высоким содержанием графита (7–10%) [17].

Проведение термической обработки обеспечивает снятие внутренних напряжений, графитизацию, обезуглероживание, изменение структуры (повышает однородность) и уровня свойств, что также способствует увеличению ресурса валков [18].

Применение внепечной обработки металла продувки азотом металла В ковше при производстве валков из хромоникелевого чугуна снижает содержание неметаллических вклюрабочем слое, уменьшает чений в долю остаточного аустенита и формирует тонкие иглы мартенсита, что повышает эксплуатационную стойкость валков на 7,7% [19]. В работе [20] предложено рафинирование металла путем введения специальных реагентов (смесь карбида кальцинированной кальция И соды) с принудительным перемешиванием жидкого металла азотом в ковше. В результате снижаются содержание серы в составе чугуна в 2 раза и его загрязненность неметаллическими включениями на 45%.

Применение центробежно-литых валков вместо стационарно-литых способствует повышению стойкости и надежности работы прокатного инструмента [8, 21, 22]. Изготовление рабоцентробежно-литых чего слоя валков ИЗ высоколегированного чугуна с содержанием 16-18% хрома и 4-5% никеля, а середины - из чугуна с шаровидным графитом [22] позволило в 3-3,5 раза повысить стойкость сортовых валков и в 2-3 раза листопрокатных валков по сравнению со стационарно-литыми валками.

За рубежом для высокотемпературной прокатки трудно деформируемых материалов применяют твердосплавные валки. Для изготов-

ления валков из твердых сплавов применяют материалы на основе карбида вольфрама WC [23–25]. Стойкость валков, изготовленных фирмой Sandvik Coromant (Швеция), из сплава CR-95 (70% WC-30% Co) в 18 раз превышает стойкость стальных валков и на 50% снижает расход инструмента [25]. Однако применение твердого сплава для изготовления крупногабаритных сплошных рабочих валков затруднено, так как твердые сплавы не способны воспринимать большие изгибающие нагрузки и крутящие моменты [26].

Более перспективным направлением развития валкового производства по критериям качества и ресурсосбережения является изготовление составных (бандажированных) валков. В качестве бандажей применяют износостойкие стали 45Х5МФ, 35Х5НМФ, 150ХНМ, в качестве заготовки для несущей оси – либо отработанные валки, либо низколегированную сталь 40Х, 45Х [27, 28]. Ось используется многократно, что способствует снижению стоимости составного валка по сравнению с цельнолитыми [28, 29].

Применяются бандажи из твердых сплавов TH20 (79% TiC – 15% Ni – 6% Mo) [28] и KHR70 (77% WC-23% (Co-Ni-Cr)) [26]. Использование составных валков, предназначенных для винтовой прокатки вольфрамовых штабиков, из сплава BK8 (92% WC-8% Co) повысило стойкость валков более чем в 20 раз по сравнению с валками из стали 40Х и обеспечило более стабильный захват металла [25]. Тем не менее при применении составных валков необходимо учитывать усложнение их конструкции.

Эффективным путем повышения стойкости прокатных валков являются технологии поверхностного упрочнения: электродуговая наплавка, электрошлаковая наплавка. электроискровое легирование, газопламенное напыление, плазменная обработка, поверхностно-пластическая деформация и т.п. [10, 11, 30–35]. Подтверждена лазерной перспективность использования [11, 36] и криогенной обработки [37], электронно-лучевого упрочнения [11, 38], радиационно-термического облучения [39].

В работах [40, 41] показана эффективность применения многослойной наплавки. На образцы из стали 40Х перед наплавкой порошковых проволок ΠΠ-Ηπ-35Β9Χ3ΓCΦ и ПП-Нп-25Х5ФМС, используемых для восстановления прокатных валков, предварительно нанесли подслой проволокой Св-08А. Наплавка пластичного подслоя позволила увеличить общую термическую стойкость наплавленных образцов в 1,2-1,5 раза [40]. Подслой препятствовал распространению трещин термической усталости в основной металл и предотвращал разрушение наплавленного образца. Более эффективной оказалась наплавка подслоя проволокой ПП-Нп-12ХМФ – в 3 раза снизились остаточные напряжения в рабочем износостойком слое (ПП-Нп-25Х5ФМС) по сравнению с однослойной наплавкой и в 2 раза по сравнению с наплавкой с подслоем Св-08А [41].

Технология электроискрового легирования (ЭИЛ) успешно применяется на предприятиях для повышения стойкости валков. К преимуществам технологии можно отнести высокую адгезию сформированных покрытий, относительную простоту реализации, возможность локальной обработки крупногабаритных изделий [42, 43]. Организация экологически чистого участка упрочнения на предприятии не требует больших материально-технических затрат, а внедрение технологии электроискрового упрочнения прокатных валков характеризуется быстрой окупаемостью инвестиций.

В качестве электродных материалов для упрочнения прокатных валков применялись твердые сплавы ВКЗ (WC-Co) и T15К6 (WC-TiC-Co), феррохром [44]; твердые сплавы T14К8, T5К10, T15К6, BK8 [45, 46]; высокохромистые и высокоуглеродистые (1,0–2,0% C) стали и сплавы [47], сталь 95Х18 [48]; сталь X18H10T и твердый сплав T15К6 [49]. В работе [50] последовательно наносили сплавы сормайт и BK6. Сплав 92% WC-8% Со успешно использовали при обработке валков в КНР [51, 52].

Для упрочнения прокатных валков в НИТУ «МИСиС» применяли безвольфрамовые твердые сплавы, изготовленные по технологии СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) [53-55]. В работе [55] показано, что покрытия из электродов СТИМ-40НА (TiC-NiAl) и СТИМ-11 (TiB2-NiAl) характеризуются более высокими эксплуатационными свойствами по сравнению с покрытиями из твердых сплавов ВК6 И T15K6 (СТИМтвердый инструментальный синтетический материал).

Перспективнее является применение модифицированных нанодисперсным компонентом СВС-электродных материалов, которые способствуют формированию покрытий с более высокими эксплуатационными свойствами (твердость, износостойкость, жаростойкость) по сравнению с базовыми, не содержащими нанодисперсный компонент электродами [56].

В процессе ЭИЛ-обработки происходит интенсивное перемешивание продуктов эрозии с материалом подложки, что может снижать эксплуатационные свойства покрытий. Для ограничения содержания железа в покрытиях на образцах из белого чугуна предложено проводить процесс ЭИЛ в два этапа: на первом этапе создается барьерный подслой, а на втором – многофункциональный защитный слой, обеспечивающий высокие эксплуатационные свойства.

Цель данной работы – выбор электродных материалов для создания барьерного подслоя, изучение влияния нанесенного подслоя на особенности формирования, состав и свойства электроискровых покрытий, нанесенных модифицированными нанодисперсными компонентами CBC-электродными материалами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала подложек (катодов) использовали белый чугун СПХН-60 (состав Fe – основа, 3,1% C, 1,89% Si, 0,56% Mn, 0,4% Cr, 0,9% Ni). Данная марка чугуна применяется для изготовления рабочего слоя прокатных валков, применяющихся на Оскольском электрометаллургическом комбинате (АО «ОЭМК», г. Старый Оскол).

В качестве электродных материалов для создания подслоя применяли электроды из никеля НП 1 (ГОСТ 492-2006) (состав \geq 99,9% Ni; \leq 0,03% Si; \leq 0,04% Fe; \leq 0,01% C; \leq 0,001% S; \leq 0,001% P; \leq 0,015% Cu; \leq 0,001% As; \leq 0,001% Bi; \leq 0,001% Sb; \leq 0,005% Zn; \leq 0,001% Pb; \leq 0,001% Cd; \leq 0,001% Sn; \leq 0,01% Mg; \leq 0,002% Mn) и хрома. Электрод из хрома был изготовлен по технологии спекания порошка ПХ-1С (ТУ 14-5-298-99) (Cr – основа, N \leq 0,009; C \leq 0,07; Fe \leq 0,20; Ni \leq 0,10; Si \leq 0,10; Ca \leq 0,10; O \leq 0,30).

В качестве электродов для вторичной обработки применяли материалы марки СТИМ, полученные по технологии силового СВС-компактирования (табл. 1) [56, 57]. Составы применяемых СВС-электродных материалов соответствуют ТУ 1984-012-11301236-2008.

Геометрические размеры электродов – 4×4×60 мм.

Для нанесения покрытий в работе использовали промышленную установку «Alier-Metal G53». Энергетические параметры применяемых режимов приведены в табл. 2.

Вторичную обработку электродами марки СТИМ проводили на установленном в работе [55] режиме с энергией E = 0,4 Дж.

Формирование поверхностного слоя осуществлялось на воздухе поочередным локальным воздействием импульсного разряда на все участки обрабатываемой поверхности путем многократного прохождения анода над одним и тем же участком катода.

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода ΔA_i и удельный привес катода ΔK_i)

Электродный материал	Расчетный состав	Состав шихты, % (масс.)					
		Ti	В	С	Ni	Al	ZrO ₂
СТИМ-40НАОКн	$TiC - NiAl + ZrO_2^{Haho}$	43,26	_	10,81	24,69	11,36	9,88
СТИМ-11ОКн	$TiB_2 - NiAl + ZrO_2^{Haho}$	37,48	16,84	_	24,81	11,41	9,46

Таблица 1. Состав электродных материалов

		1	1 1 1	1	
Режим	Сила тока <i>I</i> , А	Длительность т, мкс	Энергия единичного импульсного разряда <i>E</i> , Дж (<i>E</i> = <i>P</i> *т)	Частота <i>f</i> , Гц	Напряжение U, В
1	125	25	0,0625	1200	20
2	175	50	0,175	120	20
3	200	100	0.4	400	20

Таблица 2. Энергетические параметры применяемых режимов

снимали гравиметрическим методом на аналитических весах марки KERN 770 с точностью 10⁻⁵ г. Время обработки составляло 7 минут для электродов, применяющихся для создания подслоя, и 10 минут для электродных материалов марки СТИМ. Измерения проводили через каждую минуту легирования.

Суммарный привес катода $\Sigma \Delta K_i$ [43] определяли по формуле:

$$\Sigma \Delta K_i = (\Delta K_1 + \Delta K_2 + ... + \Delta K_{7(10)}) / \rho \ [\text{cm}^3], \quad (1)$$

где ΔK_i – привес катода за *i* минуту легирования, г; *i* = 1, 2...7 (10); ρ – плотность электродного материала, г/см³.

Аналогично рассчитывали суммарную эрозию анода Σ Δ*A_i*.

Съемка рентгеновских спектров электроискровых покрытий проводилась на автоматизированном дифрактометре марки ДРОН с использованием монохроматического Со-Ка и Си-Ка излучения. Съемка велась по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов $2\Theta = 10^{\circ}-130^{\circ}$, шаг съемки составлял 0,1°, экспозиция – 2–5 с. Методики качественного и количественного фазового анализа приведены в работах [58–60].

Шероховатость сформированных электроискровых покрытий измеряли на оптическом профилометре WYKO NT1100 фирмы Veeco (США) (определяли среднее арифметическое отклонение профиля – R_a).

Адгезионную прочность покрытий определяли на установке REVETEST (CSM Instruments, Швейцария). Измерительное царапание образцов с электроискровыми покрытиями проводили с использованием алмазного конусного индентора типа Роквелла *С* с радиусом закругления 0,2 мм при следующих условиях: начальная нагрузка составляла 0,9 H, конечная нагрузка – 100,0 H, скорость – 99,1 Н/мин, длина царапины – 5 мм. Результаты измерений были обработаны с помощью компьютерной программы Scratch Software 3.10 (CSM Instruments, Швейцария). Метод скретч-тестирования (измерительного царапания) детально описан в работе [61].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения характера взаимодействия между расходуемым электродом и подложкой рассчитан критерий Палатника (τ_a/τ_k) [42]. Соотношение, использующее только физические константы материалов электродов (теплоемкость *C*, теплопроводность λ , плотность ρ), описывает процессы переноса (или определяет преобладающее направление процесса массопереноса) и имеет следующий вид:

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} \cong \frac{C_a \rho_a \lambda_a \left(T_a - T_0\right)^2}{C_k \rho_k \lambda_k \left(T_k - T_0\right)^2},\tag{2}$$

где τ_a , τ_k – характерное время образования очагов плавления и интенсивного испарения на аноде и катоде; C_a , C_k – теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ_a , ρ_k – плотность, кг/м³; λ_a , λ_k – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); T_a , T_k – температура плавления материалов анода и катода, К; T_0 – начальная температура электродов, К.

По величине критерия Палатника различаются три вида взаимодействия катода и анода при электрической эрозии: а) $\tau_a/\tau_k << 1$ – образуется покрытие на твердой поверхности катода; б) $\tau_a/\tau_k \sim 1$ – возможно формирование покрытия в виде сплава анода и катода; в) $\tau_a/\tau_k >> 1$ – происходит эрозия подложки, а образование покрытий мало вероятно.

Для расчета критерия Палатника использовали данные из справочников, которые приведены в табл. 3 [62, 63].

Таблица 3. Физические характеристики материалов

Параметр	Анод							Катод		
	Ti	V	Ni	Cr	Мо	Co	W	TiB ₂	TiC	Fe
λ, Вт/(м·К)	22	31	90	88,6	138	100	173	65	33	74
C_p , Дж/(Кг·К)	527	489	440	474	248	443	132	636	570	460
<i>T_{пл}</i> , К	1933	2160	1726	2130	2890	1768	3695	3230	3433	1812
ρ, кг/м ³	4510	6110	8900	7190	10220	8900	19250	4380	4930	7860
τ_a / τ_k	0,2	0,5	1,2	1,6	3,3	1,4	6,8	2,1	1,2	-

Таблица 4. Расчетные значения критерия Палатника

Материал подслоя (катод)	$ au_{a}/ au_{k}$					
	TiB_2	TiC				
Титан	9,6 ($\tau_a >> \tau_k$)	$5,6 (\tau_a \gg \tau_k)$				
Ванадий	4,3 ($\tau_a >> \tau_k$)	2,5 ($\tau_a >> \tau_k$)				
Никель	1,8 ($\tau_a \sim \tau_k$)	1,0 ($\tau_a \sim \tau_k$)				
Хром	1,4 $(\tau_a \sim \tau_k)$	$0,8 \ (\tau_a \sim \tau_k)$				
Кобальт	1,5 ($\tau_a \sim \tau_k$)	$0,9 (\tau_a \sim \tau_k)$				

Из табл. З видно, что при применении электродов из вольфрама и молибдена происходит эрозия материала подложки и образование покрытий мало вероятно. Титан и ванадий могут обеспечить формирование покрытия на основе данных металлов. Никель, хром и кобальт формируют смешанный слой из материалов подложки и наносимого электрода, что должно обеспечить высокую адгезию формирующихся покрытий.

расчете коэффициента При Палатника покрытий, полученных при двухстадийной обработке, предполагаем, что покрытие из СВСэлектрода наносится не на подложку из белого чугуна, а на сформированный слой, нанесенный металлическим электродом (то есть подслой рассматривается как катод). Результаты расчета приведены в табл. 4.

На основании проведенного расчета в качестве материала для подслоя оптимальными являются кобальт, никель и хром. Данные металлы являются основой многих жаростойких сплавов и защитных покрытий. Однако в практике электроискрового легирования электроды из чистого кобальта не нашли широкого применения в отличие от никеля и хрома [64], в связи с чем в качестве электродных материалов для нанесения подслоя выбраны именно они.

На рис. 1 представлены зависимости суммарной эрозии анода $\sum \Delta A_i$ и суммарного привеса катода $\sum \Delta K_i$ от времени электроискровой обработки при применении электродных материалов из никеля и хрома, нанесенных в режиме E = 0,175 Дж.

Выявлено, что при обработке образцов из белого чугуна СПХН-60 электродами из чистых металлов с увеличением ее продолжительности растет привес катода.

При применении электрода из никеля наблюдаются интенсивная эрозия материала и более высокий привес катода по сравнению с электродом из хрома.

При меньшей энергии импульсных разрядов фиксируется низкая скорость формирования покрытий, а увеличение энергии способствует формированию покрытий, требующих дополнительную шлифовку (полировку) поверхностного слоя перед нанесением твердосплавных электродных материалов.

Учитывая, что электроды из чистых металлов применяются для создания барьерного подслоя, длительность обработки на первом этапе не должна превышать 2–3 мин/см², чтобы сильно не увеличивать продолжительность обработки валков.

Зависимости суммарной эрозии анода $\sum \Delta A_i$ и суммарного привеса катода $\sum \Delta K_i$ от времени ЭИЛ-обработки при применении твердосплав-СВС-материалов СТИМ-40НАОКн ных и СТИМ-11ОКн на энергетическом режиме обработки (E = 0,4 Дж) представлены соответственно на рис. 2 и 3.



Рис. 1. Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma \Delta A_i$ (*штрихпунктирная линия*) и суммарного привеса катода $\Sigma \Delta K_i$ (сплошная линия) от времени ЭИЛ. Электродные материалы никель НП-1 (1, 4) и хром (2, 3). E = 0,175 Дж.



Рис. 2. Зависимость суммарной эрозии анода $\sum \Delta A_i$ (штрихпунктирная линия) и суммарного привеса катода $\sum \Delta K_i$ (сплошная линия) от времени ЭИЛ. Электродный материал СТИМ-40НАОКн. E = 0,4 Дж. 1, 6 – подслой Cr; 2, 4 – без подслоя; 3, 5 – подслой Ni.

При использовании электродного материала СТИМ-40НАОКн максимальная эрозия ($\sum \Delta A_i$) наблюдается при обработке образца с подслоем из Cr ($\sum \Delta A_{10} = (-61,39) \times 10^{-4}$ см³).

Установлено, что при легировании модифицированным электродом на основе карбида титана образца без подслоя и образца с подслоем из хрома наблюдается убыль массы катода. При обработке образца с подслоем из никеля в течение первых 5 минут выявляется привес на катоде. При дальнейшей обработке величина



Рис. 3. Зависимость суммарной эрозии анода $\sum \Delta A_i$ (штрихпунктирная линия) и суммарного привеса катода $\sum \Delta K_i$ (сплошная линия) от времени ЭИЛ. Электродный материал СТИМ-11ОКн. E = 0,4 Дж. 1, 4 – подслой Ni; 2, 5 – подслой Cr; 3, 6 – без подслоя.

 $\sum \Delta K_i$ уменьшается до отрицательных значений ($\sum \Delta K_{10} = (-5,80) \times 10^{-4}$ см³).

При обработке сплавом СТИМ-11ОКн образцов из белого чугуна в первые три минуты наблюдается максимальная эрозия электродованодов, которая затем уменьшается, вероятно, из-за образования «вторичной» (экранирующей) структуры на рабочем торце электрода.

Максимальная эрозия электрода СТИМ-110Кн выявлена у образца с наплавкой

Электродны	й материал	R_a , мкм		
Первичная обработка Вторичная обработка		1 мин	3 мин	
СТИМ-40НАОКн –		7,45	6,44	
Сr СТИМ-40НАОКн		6,84	4,16	
Ni	СТИМ-40НАОКн	6,14	8,20	
СТИМ-11ОКн –		5,12	3,37	
Сr СТИМ-11ОКн		8,40	5,04	
Ni СТИМ-110Кн		4,60	3,60	

Таблица 5. Шероховатость электроискровых покрытий



Рис. 4. Зависимость шероховатости покрытий (R_a) от времени ЭИЛ-обработки. I – Cr + СТИМ-40НАОКн; 2 – СТИМ-11ОКн; 3 – Ni + СТИМ-11ОКн.

без подслоя (величина $\sum \Delta A_{10} = (-21,39) \times 10^{-4} \text{ см}^3$), минимальная – у образца с подслоем из никеля ($\sum \Delta A_{10} = (-15,45) \times 10^{-4} \text{ см}^3$).

Как и при обработке СТИМ-40НАОКн, при применении модифицированного электрода на основе диборида титана наблюдается убыль массы катода. Предварительно нанесенный на поверхность образца подслой не изменяет характер зависимости $\sum \Delta Ki$ от времени легирования.

После 10-й минуты обработки убыль массы катода превосходит эрозию анода, что связано с высокой эрозионной стойкостью электродов на основе боридов титана [65].

В табл. 5 представлены значения шероховатости образцов с ЭИЛ-покрытиями (параметр R_a) в зависимости от продолжительности обработки (1 и 3 минуты). Данный временной интервал из-за большой площади поверхности обрабатываемых валков является наиболее оптимальным. Максимальная шероховатость покрытий наблюдается после первой минуты обработки. Увеличение шероховатости покрытия Ni + СТИМтрех 40НАОКн после минут обработки, по-видимому, может быть связано с привесом массы катода.

Шероховатость сформированных на чугуне СПХН-60 покрытий не превышает 8,4 мкм. Покрытия по ГОСТ 2789-59 соответствуют классу шероховатости поверхности ∇ 4 ($R_a = 10,0$ мкм) и ∇ 5 ($R_a = 5,0$ мкм) или по ISO 1302:1992 N10 ($R_a = 12,5$ мкм) и N9 ($R_a = 6,3$ мкм).

На рис. 4 представлена зависимость изменения параметра шероховатости R_a от времени обработки (1, 3, 5 и 10 минут). Видно, что шероховатость покрытий снижается после первой минуты обработки, после трех минут легирования шероховатость поверхностного слоя минимальна, что связано с удалением слабо закрепленных частиц на поверхности. При обработке свыше минут шероховатость покрытий незначительно увеличивается.

Шероховатость однослойных покрытий (подслоев) составляла при применении электрода из Cr – $R_a = 4,74$ мкм (t = 2 мин), а электрода из Ni – $R_a = 5,49$ мкм (t = 2 мин).

Одним из путей снижения шероховатости электроискровых покрытий является применение высокочастотных установок.

Электродный материал	Фаза	Стр. тип	Об. доля, %	Вес. доля, %	Периоды, Å
Образец без подслоя	α-Fe	cI2/1	64	65	<i>a</i> = 0,2869
(СПХН-60)	Fe ₃ C	oP16/2	36	35	a = 0,5085 b = 0,6781 c = 0,4535
Хром	α-Fe, Cr	cI2/1	27	26	<i>a</i> = 0,2877
	γ-Fe, Cr	cF4/1	48	49	<i>a</i> = 0,3642
	(Fe, Cr) ₃ C	oP16/2	25	25	a = 0,5097 b = 0,6734 c = 0,4550
Никель	γ-Fe, Ni	cF4/1	100	100	<i>a</i> = 0,3606

Таблица 6. Фазовый состав образцов с подслоем

Таблица 7. Фазовый состав покрытий. Электродный материал СТИМ-40НАОКн

Подслой	Фаза	Стр. тип	Об. доля, %	Вес. доля, %	Периоды, нм
	α-Fe	cI2/1	1	2	a = 0,2876
	γ-Fe	cF4/1	38	50	<i>a</i> = 0,3633
Образец без					<i>a</i> = 0,3678
подслоя	Fe ₂ TiO ₅	oC32/4	41	31	b = 0,9785
(CПXH-60)					c = 0,9984
	Fe_3O_4	cF56/2	11	10	<i>a</i> = 0,8413
	FeTiO ₃	hR10/1	9	7	
	Ni Al	cP2/1	67	69	<i>a</i> = 0,2895
Хром	Ti C	cF8/2	28	24	<i>a</i> = 0,4301
	γ-Fe, Cr	cF4/1	5	7	<i>a</i> = 0,3618
	Ni Al	cP2/1	67	69	<i>a</i> = 0,2901
Никель	Ti C	cF8/2	31	28	a = 0,4302
	γ-Fe, Ni	cF4/1	2	3	a = 0,3628

Таблица 8. Фазовый состав покрытий. Электродный материал СТИМ-11ОКн

Подслой	Фаза	Стр. тип	Об. доля, %	Вес. доля, %	Периоды, нм
	α-Fe	cI2/1	12	15	<i>a</i> = 0,2867
	γ-Fe	cF4/1	11	14	<i>a</i> = 0,3596
					<i>a</i> = 0,5337
Образец без	$Fe_3(B, C)$	oP16/2	23	28	b = 0,6667
подслоя					<i>c</i> = 0,4455
(CIIXH-60)					a = 0,3712
	Fe ₂ TiO ₅	oC32/4	44	31	b = 0,9774
					b = 0,9929
	$\operatorname{Fe}_{23}\operatorname{B}_6$	cF116/1	10	12	<i>a</i> = 1,0645
	α-Fe	cI2/1	10	13	a = 0,2870
	γ-Fe	cF4/1	18	22	<i>a</i> = 0,3598
	Fe ₃ (B,C)	oP16/2	19	22	<i>a</i> = 0,5333
					b = 0,6679
					<i>c</i> = 0,4454
Хром	Fe ₂ Ti O ₅	oC32/4	36	24	a = 0,3713
					b = 0,9763
					<i>c</i> = 0,9934
	$\operatorname{Fe}_{23}\operatorname{B}_6$	cF116/1	5	5	<i>a</i> =1,0660
	Fea B	tI12/2	12	14	a = 0,5116
	1 C ₂ D	t112/2	12	17	<i>c</i> = 0,4193
	γ-Fe	cF4/1	20	24	<i>a</i> = 0,3595
	Fea B	tI12/2	$\Delta \Delta$	50	a = 0,5101
Никель	1 C ₂ D	t112/2		50	<i>c</i> = 0,4239
	Ti B.	hP3/4	36	26	a = 0,3021
	$11 B_2$			20	c = 0,3227



Рис. 5. Графики показания датчиков при измерительном царапании и микроснимки царапины после измерительного царапания образца с ЭИЛ-покрытием. Электродные материалы Cr + СТИМ-40НАОКн. ГП – глубина погружения; КТ – коэффициент трения; F_{mp} – сила трения; АЭ – акустическая эмиссия; P_{hacp} – нагрузка индентора; l – расстояние от начала царапания.

По данным рентгеноструктурного фазового анализа образцов с покрытиями установлено, что в образце из белого чугуна СПХН-60 наблюдаются две фазы: α-Fe и цементит Fe₃C (табл. 6).

В однослойном покрытии (подслое), нанесенном электродом из хрома, обнаружены твердый раствор α -Fe,Cr (26%), его высокотемпературная модификация γ -Fe,Cr (49,0%), а также цементит (Fe,Cr)₃C (25%). Наличие высокотемпературной модификации γ -Fe,Cr свидетельствует о нагреве образцов в процессе ЭИЛ-обработки.

При обработке электродом из никеля в сформированном покрытии наблюдается 100% твердого раствора γ – Fe, Ni.

В табл. 7 приведены результаты РФА ЭИЛ-покрытиями, образцов с нанесенным материалом электродным СТИМ-40НАОКн. В однослойном покрытии фаз, соответствующих электродному материалу, не выявлено. В покрытии наблюдаются 48% оксидов (соответственно Fe₂TiO₅ - 31%, Fe₃O₄ - 10%, FeTiO₃ -7%), у-Fe (50%) и следы α-Fe (2%). При применении электрода базового состава СТИМ-40НА (TiC – NiAl) в покрытии наблюдались, кроме γ -Fe (9%), карбид титана (27%), алюминид никеля (18%), оксинитрид Al₃(O, N)₄ (4%), нитрид железа Fe₁₂N₅ (7%), твердый раствор алюминия в железе (35%) [55].

Можно предположить, что модифицирование структуры электродного материала способствует более интенсивному взаимодействию материалов электродов с окружающей средой (кислородом) в процессе ЭИЛ.

Фазы, соответствующие материалу электрода СТИМ-40НАОКн, обнаружены в покрытиях с предварительно нанесенными подслоями. В поверхностном слое, нанесенном последовательно электродом из хрома и СТИМ-40НАОКн, наблюдаются алюминид никеля (69%), карбид титана (24%), а также твердый раствор γ-Fe,Cr (7%). В покрытии с подслоем из никеля обнаружены: алюминид никеля (69%), карбид титана (28%) и следы твердого раствора γ-Fe, Ni (3%).

В однослойном покрытии, нанесенном сплавом СТИМ-11ОКн, выявлены: оксид Fe_2TiO_5 (31%), цементит $Fe_3(B, C)$ (28%), α -Fe (15%), γ -Fe (14%) и борид $Fe_{23}B_6$ (12%) (табл. 8). Наличие борида железа свидетельствует о распаде диборида титана в процессе ЭИЛ и взаимодействии бора с железом.



Рис. 6. Графики показания датчиков при измерительном царапании и микроснимки царапины после измерительного царапания образца с ЭИЛ-покрытием. Электродные материалы Ni + СТИМ-110Кн. ГП – глубина погружения; КТ – коэффициент трения; F_{mp} – сила трения; АЭ – акустическая эмиссия; P_{nacp} – нагрузка индентора; l – расстояние от начала царапания.

В покрытии с подслоем из хрома обнаружены: оксид Fe_2TiO_5 (24%), цементит $Fe_3(B,C)$ (22%), γ -Fe (22%), α -Fe (13%), а также бориды железа Fe_2B (14%) и $Fe_{23}B_6$ (5%).

Минимальное количество фаз выявлено в покрытии с подслоем из никеля: борид железа Fe₂B (50%), диборид титана TiB₂ (26%) и γ -Fe (24%).

Предварительное нанесение подслоя способствует повышению содержания тугоплавких фаз в сформированных покрытиях (TiC, Fe₃(B,C), Fe₂₃B₆, Fe₂B, TiB₂). Наибольшее содержание тугоплавких фаз наблюдается в покрытиях с подслоем из никеля.

Кроме Си-излучения РФА ЭИЛ-покрытий проводили на Со-излучении. Несмотря на более глубокое проникновение, фазовый состав покрытий качественно не изменился.

Результаты измерительного царапания образцов с ЭИЛ-покрытиями, последовательно нанесенными электродами Cr + СТИМ-40НАОКн и Ni + СТИМ-110Кн, представлены на рис. 5 и 6 соответственно. Наблюдается монотонное увеличение глубины погружения (ГП), коэффициента трения (КТ) и силы трения (F_{mp}), что свидетельствует о непрерывном истирании покрытий.

При малых нагрузках (*P_{нагр}* < 20 H) наблюдаются отдельные импульсы АЭ (акустической эмиссии), что связано с процессом сглаживания выступов на поверхности образцов, обладающих относительно высокой шероховатостью поверхности. Увеличение нагрузки приводит к истиранию покрытия и уширению царапины, то есть происходит когезионное разрушение, характеризующееся разрывом связей между частицами материала покрытия, о чем свидетельствует рост резкий интенсивности акустической эмиссии. Повышение нагрузки более 60 Н не приводит к изменению наклона кривых ГП и КТ, что говорит о том, что характер разрушения не меняется.

На микроснимках царапин после испытания видно, что вскрытия подложки не происходит, в связи с чем можно сделать вывод: прочность сцепления электроискровых покрытий с 53

подслоем на подложках из белого чугуна превышает 100 Н.

выводы

1. Проведен расчет критерия Палатника для различных металлов. Оптимальными материалами для создания подслоя на образцах из белого чугуна СПХН-60 являются никель и хром.

2. При применении электродов из никеля и хрома наблюдается привес массы катода за все время легирования. При обработке сплавом СТИМ-40НАОКн образца без подслоя и образца с подслоем из хрома обнаружена убыль массы катода, а при обработке образца с подслоем из никеля – привес катода за первые пять минут. При использовании электрода СТИМ-110Кн наблюдается убыль массы катода на всех образцах.

3. Установлено, что максимальная шероховатость покрытий выявлена после первой минуты обработки, минимальная – после трех минут. С ростом продолжительности обработки шероховатость покрытий увеличивается.

4. При применении электродных материалов СТИМ-40НАОКн и СТИМ-11ОКн в однослойных покрытиях обнаружено соответственно 48 и 31% оксидных фаз. Фаз, соответствующих электродному материалу, не выявлено. При обработке сплавом СТИМ-40НАОКн образцов с подслоем в сформированном покрытии наблюдаются карбид титана и алюминид никеля. Диборид титана обнаружен в покрытии из СТИМ-110Кн с подслоем из никеля.

5. Установлено, что прочность сцепления двухслойных электроискровых покрытий с подложкой из белого чугуна превышает 100 Н.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 15-19-00203-П).

ЛИТЕРАТУРА

- Быстров В.А., Дьяков П.К., Уманец А.Г. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2014, (5), 24–29. DOI:10.17073/0368-0797-2014-5-24-29
- Ivanov V.I., Burumkulov F.K. Surf Eng Appl Electrochem. 2010, 46(5), 416–423. DOI: 10.3103/S1068375510050042
- 3. Дан Л.А., Скребцов А.М. Вісник приазовського державного технічного університету. 2008, (18), 85–89.
- 4. Саломыкин В.В., Сапрыкин Е.В., Белов Е.Г., Коверзин А.М. и др. *Сталь.* 2015, (4), 36–37.
- 5. Платов С.И., Румянцев М.И., Дема Р.Р., Харченко М.В. Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2011, (4), 19–21.

- 6. Платов С.И., Кандауров Л.Е., Железков О.С., Терентьев Д.В. и др. Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2009, (2), 50–55.
- Ogawa S., Uchida S., Miura Y. Progress and Prospect of Rolling Technology. *Nippon steel technical report*. № 101, November 2012, p. 95–104. http://www.nssmc.com/en/tech/report/nsc/no101.html
- 8. Балаклеец И.А., Филиппов В.С., Шебаниц Э.Н., Мурашкин А.В. и др. *Металл и литье Украины.* 2012, (2–3), 50–54.
- 9. Вдовин К.Н., Зайцева А.А. Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2011, (4), 13–15.
- Шемшурова Н.Г., Антипанов В.Г., Киселева Е.П. Калибровочное бюро. 2014, (3), 112–122. <u>https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-</u> <u>uprochneniya- poverhnosti-rabochih-valkov-1</u>
- Скобло Т. С., Рудюк С.И., Шапаренко А.В. и др. Черная металлургия. Бюллетень ЦНИИЧ. 1988, (16), 2–15.
- 12. Колокольцев В.М., Столяров А.М, Молочков П.А, Потапов М.Г. и др. Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2009, (3), 15–18.
- Гималетдинов Р.Х., Гулаков А.А., Тухватулин И.Х. Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2016, 14(3), 78–89. DOI: 10.18503/1995-2732-2016-14-3-78-89
- 14. Жижкина Н.А., Будагьянц Н.А., Скобло Т.С., Попова Е.Г. и др. *Сталь*. 2002, (3), 111–112.
- Жижкина Н.А., Дячкина В.Е. Вісник східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, 2014, (3), 100–103.
- 16. Kiss I., Maksay S. *Technical Gazette*. 2010, **17**(2), 173–178.
- 17. Скобло Т.С., Автухов А.К., Соколов Р.Г. Сталь. 2015, (2), 34–37.
- Жижкина Н.А., Медведев А.Н. Вестник южноуральского государственного университета. 2016, 16(3), 83–89. DOI: 10.14529/met160312
- 19. Автухов А.К. Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. 2015, **3**(4), 9–12.
- 20. Жижкина Н.А. Литейное производство. 2016, (3), 5-8.
- 21. Балаклеец И.А., Долгих П.П., Погорелов В.Я., Филиппов В.С. и др. Сталь. 2008, (1), 45–46.
- 22. Дуб А.В., Рябков В.М., Мирзоян Г.С., Бахметьев В.В. и др. Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2008, (4), 10–14.
- 23. Balamurugan S., Mathan G., Dey A., Mukherjee G. et al. *Eng Fail Anal.* 2012, **26**, 182–191. http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2012.07.021
- Твердосплавные инструменты в процессах механической обработки. Под ред. Н.В. Новикова и С.А. Клименко. К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2015. С. 176–178.
- 25. Горбатюк С.М., Седых Л.В. Металлург. 2010, (5), 54–56.

- 26. Моллер А.Б., Унру С.Я., Воронин Б.И., Назаров Д.В., Лимарев А.С., Тулупов О.Н. Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. 2007, (3), 66–68.
- 27. Соколов П.Б. Сталь. 2013, (9), 56-58.
- Белевская И.В., Белевский Л.С., Коптелова О.С. Моделирование и развитие процессов ОМД. 2016, (22), 186–195.
- 29. Быстров В.А., Новиков Н.И. Вестник Кемеровского государственного университета. 2010, (1), 47–53.
- Голякевич А.А., Орлов Л.Н., Малинов Л.С., Титаренко В.И. Автоматическая сварка, 2016, (9), 37–41.
- Громов В.Е., Ефимов О.Ю., Костерев В.Б., Юрьев А.Б. и др. Структурно-фазовые состояния и свойства упрочненных стального проката и чугунных валков. Новокузнецк: Интер-Кузбасс, 2011. 205 с.
- Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Коновалов С.В., Ефимов О.Ю. и др. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014, 11(1), 76–82.
- Белов Е.Г., Ефимов О.Ю., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. и др. Заготовительные производства в машиностроении. 2012, (1), 33–36.
- 34. Бородин В.В., Бородин А.Н., Безносков Д.В., Бердников А.А. Сталь. 2015, (5), 54–58.
- 35. Горбатюк С.М., Кочанов А.В., Зарапин А.Ю. Вісник СевНТУ. 2014, (150), 46–50.
- Гаврилов Г.Н., Костромин С.В., Калинин А.Б., Пейганович В.Н. и др. Современные проблемы науки и образования. 2013, (4), 76–83.
- Kolobov A.V., Sominin M.A., Plekhanov S.V., Tikhonov S.M. et al. *Metallurgist*. 2017, **61**(5–6), 505–510. DOI 10.1007/s11015-017-0524-7
- Боселли Д., Кавалари М., Крочи Э., Габоарди П. и др. Металлургическое производство и технология. 2014, (2), 44–46.
- 39. Александрова Н.М., Карпеяьев В.В. и др. Сталь. 1996, (1), 63-65.
- Бабинец А.А., Рябцев И.А., Кондратьев И.А., Рябцев И.И. и др. Автоматическая сварка. 2014, (5), 17–21.
- Рябцев И.А., Бабинец А.А., Гордань Г.Н., Рябцев И.И. и др. Автоматическая сварка. 2013, (9), 43–47.
- Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я. и др. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985. 195 с.
- 43. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф. Егоров Ф.Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования. М: Наука, 1988. 224 с.
- Иванов Г.П. Технология электроискрового упрочнения инструментов и деталей машин. М.: Машгиз, 1961. 303 с.

- 45. Бондарчук Н.А. Теоретические и технологические основы наплавки. Наплавка деталей оборудования металлургии и энергетики. Под ред. И.И. Фрумина. Киев: ИЭС АН УССР, 1980. С. 62–67.
- 46. Бондарчук Н.А., Умеренков В.Н., Вольпов М.Л. Современные способы наплавки их применение. Под ред. И.И. Фрумина. Киев: ИЭС АН УССР, 1982. С. 118–120.
- 47. Рудюк А.С., Бардусов В.Н., Фока Н.М., Пирч А.П. и др. *Сталь.* 1990, (7), 71–72.
- 48. Рудюк А.С., Коробейник В.Ф., Абрамов Г.С., Ганжала А.Г. ЭОМ. 1990, (4), 64–68.
- 49. Зудов Е.Г., Петренко Ю.П., Астафьев Г.И., Мардышкин Р.Е. и др. *Сталь*. 1995, (1), 59.
- Файншмидт Е.М., Астафьев Г.И., Поломошнов П.Ю. Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2011, (12), 26–29.
- 51. Gao Y.X., Zhao C., Fang Z.G., Yi J. Adv Mater Res. 2011, 160–162, 176–181. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.160-162.176
- Wang J., Meng H., Yu H., Fan Z. et al. Int J Miner Met Mater. 2009, 16(6), 707–713.
- 53. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Шевейко А.Н., Вакаев П.В. и др. Цветные металлы. 2003, (6), 73–77.
- 54. Кудряшов А.Е., Доронин О.Н., Левашов Е.А., Крахт В.Б. Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013, (1), 64–72.
- 55. Кудряшов А.Е., Доронин О.Н., Замулаева Е.И., Левашов Е.А., Швындина Н.В. *Черные металлы.* 2013, (10), 61–68.
- 56. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 377 с.
- 57. Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Милонич С. и др. *Цветные металлы*, 2005, (1), 59-64.
- 58. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ.* М.: МИСиС, 1994. 328 с.
- 59. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 237 с.
- 60. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Металловедение и термическая обработка металлов. 2000, (8), 16–19.
- 61. Petrzhik M.I., Levashov E.A. *Crystallography Reports.* 2007, **52**(6), 966–974. https://doi.org/10.1134/S1063774507060065
- 62. Дриц М.Е., Будберг П.Б. *Свойства элементов*. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 672 с.

- 63. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. *Тугоплавкие соединения.* Справочник. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
- 64. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995. 323 с.
- 65. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sviridova T.A. et al. *Russ J Non-Ferrous Met.* 2014, 55(2), 205–211. https://doi.org/10.3103/S1067821214020217 Поступила 22.05.18

Summary

The electrospark deposition on samples made of white cast iron SPHN-60 was carried out in two stages. At the first stage, a barrier sublayer was applied, on the second stage – a multifunctional protective coating. Two

materials for the electrodes, Ni and Cr, were chosen to form a sublayer according to calculations of Palatnik's criterion. The impact of a sublayer on the features of the formation of electrospark coatings was studied using electrodes of **STIM-40HAOКн** hard-metal $(TiC - NiAl + ZrO_2^{nano})$ and STIM-11ОКн $(TiB_2 - NiAl + ZrO_2^{nano})$. The phase composition and the surface roughness of the formed coatings were studied. It is found that deposition of a sublayer contributes to an increase in the fraction of refractory phases in coatings. The surface roughness varied from 3.37 to 8.20 µm. The adhesion strength of two-layer electrospark coatings to the substrate exceeds 100 N.

Keywords: electrospark deposition, self-propagating high-temperature synthesis, white iron, sublayer, nanoscale powder, phase composition, surface roughness.