

13

Влияние легирования электродов TiCNiCr добавкой Eu₂O₃ на процесс формирования электроискрового покрытия

© Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д. Сытченко, А.Е. Кудряшов,
Е.А. Левашов, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия
E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 16 февраля 2018 г.

Обнаружено, что добавление 1 at.% Eu₂O₃ в состав электрода TiCNiCr влияет на энергетические параметры процесса электроискрового легирования и повышает скорость формирования покрытия.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.16.46483.17255

Использование редкоземельных металлов (РЗМ) и их соединений при изготовлении электродных материалов позволяет снизить работу выхода электронов и увеличить ток эмиссии [1]. Кислород в минимальных концентрациях позволяет дополнительно снизить работу выхода РЗМ [2]. Влияние концентрации РЗМ на работу выхода в сложных соединениях может носить как линейный, так и нелинейный характер, как например в системе Co–Ce [3]. Метод получения образцов с РЗМ может сильно влиять на электрофизические свойства материала. Например, величина тока эмиссии прессованных образцов LaNi_{5-x}T_x ($T = \text{Al, Cu, Fe}$; $x = 0.1$) отличается от таковой для литых, что может быть связано с увеличением удельной площади поверхности [4]. Введение оксидов РЗМ в керамические материалы приводит к формированию специфической структуры, в которой фаза на основе оксида РЗМ, обладающая диэлектрическими свойствами, выделяется по границам зерен и приводит к изменению диэлектрической проницаемости, величины диэлектрических потерь, коэффициента нелинейности вольт-амперной характеристики, напряжения пробоя и

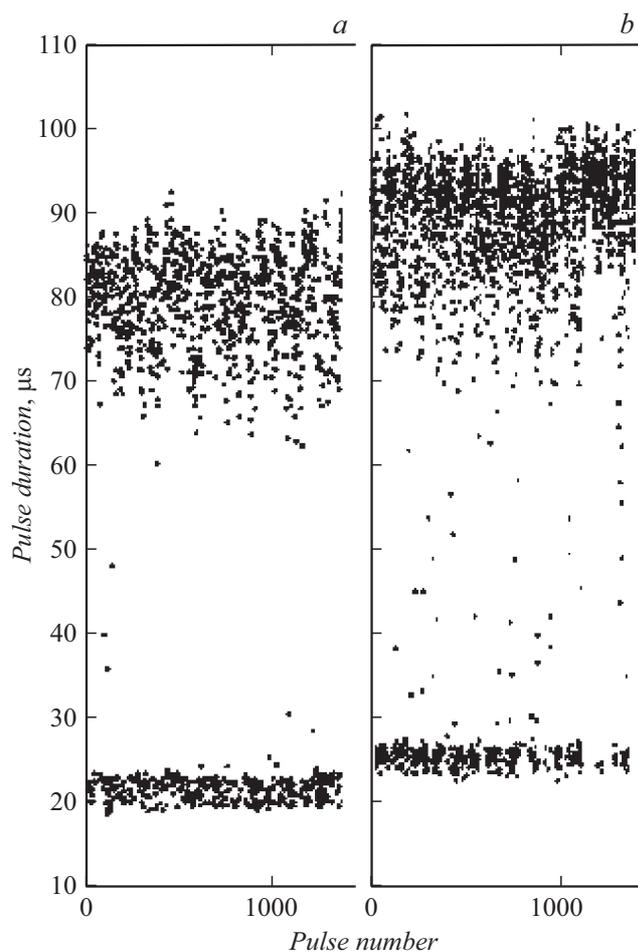


Рис. 1. Длительность рабочего импульса (внизу) и импульса короткого замыкания (вверху). *a* — электрод 1, *b* — электрод 2.

других электрофизических параметров материала [5]. Введение РЗМ или их соединений в покрытия может улучшать их фотокаталитические свойства [6], повышать скорость роста, твердость, адгезионную

Таблица 1. Энергетические параметры ЭИЛ

| Электрод | E_{Σ}, J | E_{av}, J | N_i | $\tau_w, \mu s$ | $\tau_{sc}, \mu s$ |
|----------|-----------------|-------------|-------|-----------------|--------------------|
| 1 | 480 | 0.0506 | 9491 | 21 | 84 |
| 2 | 506 | 0.0511 | 9900 | 25 | 89 |

прочность, износо- и коррозионную стойкость [7], а также жаростойкость [8]. Для практического применения большой интерес представляет исследование влияния добавок соединений РЗМ в электродные материалы, используемые для нанесения покрытий методами, основанными на протекании электрических газовых разрядов, например методами магнетронного напыления и электроискрового легирования (ЭИЛ) [9], на характеристики полученных покрытий. Настоящая работа посвящена изучению влияния Eu_2O_3 в составе электродного материала TiCNiCr на процесс осаждения покрытий методом ЭИЛ, включая определение энергетических параметров процесса и кинетики массопереноса. Состав электродов был выбран исходя из ранее полученных данных по осаждению методом ЭИЛ покрытий на основе TiCNi с высокими механическими свойствами, износо- и жаростойкостью [9]. Концентрация добавки Eu_2O_3 (1 at.%) выбиралась минимальной исходя из возможности последующего обнаружения ее присутствия в покрытиях методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Электроды TiCNiCr (1) и TiCNiCr– Eu_2O_3 (2) размером $4 \times 4 \times 50$ mm изготавливались путем прессования и спекания с использованием порошков TiC, Cr, Ni и добавки Eu_2O_3 , суммарная концентрация которого в электроде 2 составляла 1 at.%. Смешивание шихты проводилось в планетарной шаровой мельнице „Активатор-2S“ в Ag в течение 5 min со скоростью вращения барабана 694 rpm. Прессование выполнялось на гидравлическом прессе при давлении 7.5 МПа. Спекание осуществлялось в засыпке из Al_2O_3 в вакуумной печи ВЭ-3-16 (ООО „НПП ВакЭТО“, Россия) при температуре 1450°C в течение 60 min. Покрытия осаждались на диски из стали 40х диаметром 30 mm и толщиной 5 mm с использованием установки „Alier-Metal 303“, на которой задавались следующие параметры: прямая полярность (подложка–катод), сила тока 120 А, напряжение 20 V, длительность импульса 20 μs , частота 640 Hz, коэффициент

Таблица 2. Характеристики массопереноса

| Электрод | $\Sigma\Delta K \cdot 10^{-3},$ cm ³ | $\Sigma\Delta A \cdot 10^{-3},$ cm ³ | $V_K \cdot 10^{-4},$ cm ³ /min | $V_A \cdot 10^{-4},$ cm ³ /min |
|----------|--|--|--|--|
| 1 | 0.37 | 8.37 | 0.12 | 2.79 |
| 2 | 2.06 | 8.04 | 0.68 | 2.68 |

заполнения 1.3%. Покрытия осаждались при давлении 10⁵ Pa в среде Ag в течение 30 min. Энергетические параметры процесса ЭИЛ определялись с помощью аналого-цифрового преобразователя E-20-10. Регистрируемые сигналы поступали с разрядного промежутка через шунт и записывались в течение 10 s на компьютер с помощью программы „LGrاف“; параметры определялись программой „Matlab“. Взвешивание электродов проводилось на весах KERN-770. Состав электродов и покрытий определялся методом ЭДС на растровом электронном микроскопе S-3400 Hitachi с приставкой Noran 7 Thermo.

Результаты исследования энергетических параметров процесса ЭИЛ представлены на рис. 1. Видно, что при добавлении Eu₂O₃ в состав электрода TiCNiCr возрастает длительность рабочего импульса и импульса короткого замыкания. Кроме того, наблюдается увеличение количества импульсов с длительностью между 30 и 70 μs. Для каждого из электродов было проведено не менее пяти измерений. Сравнение усредненных значений энергетических параметров процесса ЭИЛ (суммарная энергия E_Σ, средняя энергия E_{av}, количество импульсов за 10 s N_i, длительность рабочего импульса τ_w и длительность импульса короткого замыкания τ_{sc}) приведено в табл. 1. Видно, что добавка Eu₂O₃ наиболее заметное влияние оказывает на длительность рабочих импульсов: наблюдается рост на 19% по сравнению с величиной для недопированного электрода. Остальные параметры процесса при переходе от электрода 1 к электроду 2 повышались на 1–6%.

Характеристики, описывающие массоперенос, такие как суммарный привес подложки ΣΔK и суммарная эрозия электрода ΣΔA, скорость роста покрытия V_K и скорость эрозии электрода V_A, рассчитанные с учетом плотности (для электродов ρ₁ = 5.10 g/cm³ и ρ₂ = 5.08 g/cm³, для подложки ρ = 7.82 g/cm³), представлены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии заметного влияния добавки Eu₂O₃ на

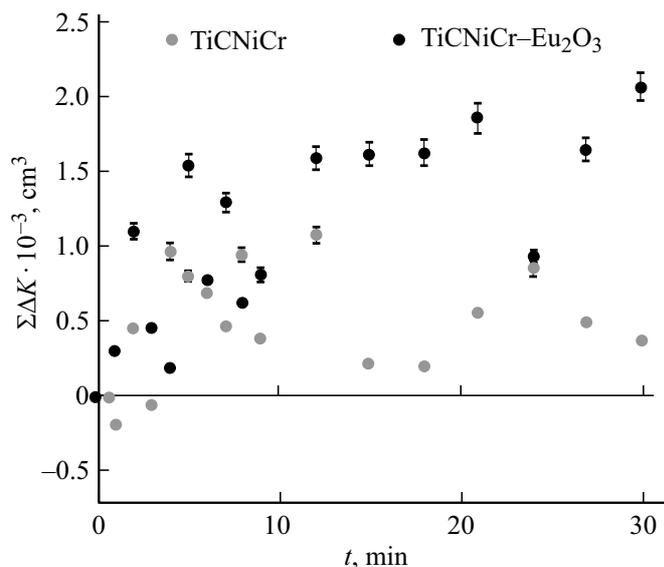


Рис. 2. Зависимость величины $\Sigma\Delta K$ от времени ЭИЛ-обработки.

эрозионную стойкость электродов. В то же время суммарный привес подложки и скорость роста покрытия при переходе от электрода 1 к электроду 2 увеличиваются в 5.6 и 5.7 раз соответственно (табл. 2). По данным гравиметрического анализа четко прослеживается отличие скоростей роста покрытий 1 и 2 (рис. 2).

Элементный состав электродов и покрытий, определенный методом ЭДС, показан в табл. 3. Видно, что в электроде состава 2 присутствовало не менее 5.7 wt.% Eu. Концентрации остальных элементов в электроде при введении добавки снижались на 0.3–3.5 wt.%. Что касается покрытий, то можно отметить, что при переходе от электрода 1 к электроду 2 концентрации Ti, Ni и Cr повышаются на 2.7, 0.7 и 0.1 wt.%, тогда как концентрация Fe, являющегося компонентом подложки, снижается на 9.7 wt.%. Содержание углерода не изменялось, однако следует учитывать высокую погрешность метода ЭДС при определении содержания легких элементов. Полученные различия косвенно

Таблица 3. Составы порошковых смесей, электродов и покрытий (в wt.%)

| Номер образца | C | Ti | Ni | Cr | Fe | Eu |
|------------------|------|------|-----|-----|------|-----|
| Порошковая смесь | | | | | | |
| 1 | 17.2 | 68.7 | 5.4 | 8.7 | – | – |
| 2 | 15.2 | 65.8 | 5.1 | 8.2 | – | 5.7 |
| Электрод* | | | | | | |
| 1 | 19.0 | 71.0 | 2.9 | 7.1 | – | – |
| 2 | 15.5 | 69.5 | 2.5 | 6.8 | – | 5.7 |
| Покрытие* | | | | | | |
| 1 | 11.3 | 31.7 | 3.6 | 6.8 | 46.6 | – |
| 2 | 11.0 | 34.4 | 4.3 | 6.9 | 36.9 | 6.5 |

* По данным ЭДС.

свидетельствуют о большей толщине покрытия 2 по сравнению с образцом 1.

Полученные результаты указывают на то, что малая добавка Eu₂O₃ в электродный материал TiCNiCr повышает длительность протекания электрических импульсов при ЭИЛ-обработке, что приводит к увеличению скорости формирования покрытия и соответственно повышению производительности процесса ЭИЛ. Обнаруженный эффект может быть связан с повышением эмиссионных свойств допированных электродов и нуждается в более глубоком исследовании.

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

Список литературы

- [1] Израэляни К.Р., Орлов А.П., Ормонт А.Б., Чиркова Е.Г. // ФТТ. 2017. Т. 59. В. 4. С. 819–824.
- [2] Кузьмин М.В., Митцев М.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 6. С. 1202–1205.
- [3] Бурлакова А.Г., Иванов А.В., Шилкин С.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 8. С. 156–158.
- [4] Коробов И.И., Калинин Г.В., Иванов А.В., Шилкин С.П. // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 9. С. 83–86.

- [5] *Liu L., Fang L., Huang Y., Li Y., Shi D., Zheng S., Wu S., Hules C.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 094101.
- [6] *Wang Y., Jiang X., Pan C.* // J. Alloys Compd. 2012. V. 538. P. 16–20.
- [7] *Wang Z.-P., Ma Z.-W., Chen P.-B., Xing J.-D., Sun H.-L.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 1876–1880.
- [8] *Brova M.J., Alat E., Pauley M.A., Sherbondy R., Motta A.T., Wolfe D.E.* // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 331. P. 163–171.
- [9] *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 7637–7646.