

УДК: 621.9.048

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНА И НИКЕЛЯ С УГЛЕРОДОМ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ В УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

**Перетятку П.В. – к.т.н., Унгуряну Е.И. – асист.**

(Бельцкий Государственный Университет им. Алеку Руссо, Республика Молдова)

**Мазанко В.Ф. – д.т.н., Герцирикен Д.С. – к.т.н.,**

**Мионов Д.В. – к.т.н., Носовский О.И. – к.т.н.**

(Институт Металлофизики, НАНУ, Украина)

В работе представлены результаты взаимодействия титана и никеля с углеродом при электроискровом легировании в углеродосодержащих средах. Применение исходных многокомпонентных покрытий и использование сред с высоким содержанием углерода в процессе электроискрового легирования металлов и сплавов позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства, обеспечивающие необходимые эксплуатационные характеристики деталям (износостойкость, микротвердость и усталостная прочность).

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что в процессе ЭИЛ происходит введение в катод не только атомов элементов анода, но и компонентов газовой или жидкой среды, в которой производится обработка [1-5]. Данный эффект может быть использован для модифицирования поверхности изделий.

Рассмотрим фазовый состав покрытий на металлах, подвергнутых ЭИЛ в метане  $\text{CH}_4$ , углекислом газе  $\text{CO}_2$  при давлении в камере 0,1 МПа и углеродосодержащей жидкой среде глицерине. Согласно формуле глицерина  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  [ $\text{HOCH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OH}$ ], он содержит углерода около четверти атомного состава. Его температура кипения равна 563 К, поэтому при действии искрового разряда повышение температуры, достигающее при жестких режимах почти до  $T_{\text{кип}}$ , приводит к частичной диссоциации, протекающей при нагреве до предпереходных температур.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты проводились на образцах, изготовленных из четырех материалов: никеле;  $\alpha$ -титане; титане, на поверхность которого было нанесено гальваническое никелевое покрытие толщиной  $\sim 10$  мкм, и титане с нанесенным

химическим осаждением никель-фосфорным покрытием.

Никелирование осуществлялось в слабоокислом электролите следующего состава: сернокислый никель  $\text{NiSO}_4$  - 140 г, сернокислый натрий  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - 50 г, сернокислый магний  $\text{MgSO}_4$  - 30 г, поваренная соль  $\text{NaCl}$  - 5 г, борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - 20 г, вода - 1000 г. Температура электролита - 18 - 25°C, плотность тока - 0,8-1 А/дм<sup>2</sup>. Требуемое значение pH = 4,5 создавалось добавлением небольшого количества (капель) водного раствора аммиака. Слой никеля толщиной до 1 мкм при плотности тока 0,15 А/дм<sup>2</sup> оседает за 20 мин, а при 0,1 А/дм<sup>2</sup> - за 30 мин. При применении радиоактивного изотопа никеля его вливали в готовый электролит в виде нескольких капель меченного по никелю сульфата  $\text{NiSO}_4$ . Для осаждения меченых атомов титана использовался электролит следующего состава: несколько капель радиоактивного  $\text{Na}_2^{44}\text{TiO}_3$  титанат натрия - 75 г/л, уксуснокислый натрий  $\text{CH}_3\text{COONa}$  - 30 г/л, едкий натр  $\text{NaOH}$  - 35 г/л. При температуре электролита 50°C и катодном токе 1÷5 А/дм<sup>2</sup> слой титана в 1 мкм образуется за 10 минут. В каждом эксперименте применялся только один радиоактивный изотоп.

Для нанесения никель-фосфорного покрытия толщиной от 10 до 40 мкм использовалось последовательно химическое обезжиривание поверхности титана,

сушка, пескоструйная обработка электрокорундом № 10, гибридная обработка в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в соотношении 1:1. После этого производилось химическое никелирование при  $T=87-92^\circ\text{C}$  в течение 2-часов в растворе следующего состава: 20 - 30 г/л  $\text{NiSO}_4$ , 20 - 25 г/л гипофосфита натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , 20-25 г/л аминокислоты (глицина)  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , 14-17 г/л уксуснокислого натрия  $\text{CH}_3\text{-COONa}$ , 0,002-0,003 мг/л этилмочевины  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ . Полученное покрытие состояло из пересыщенного раствора фосфора в никеле, а после отжига в течение 1 часа при  $300 - 350^\circ\text{C}$  возникали 2 фазы: твердый раствор фосфора в никеле (ГЦК-решетка) и ~ 15% высокодисперсного (менее 0,05 мкм) фосфида никеля  $\text{Ni}_3\text{P}$  с тетрагональной симметрией (рис. 1). Диффузионная зона между покрытием и подложкой при столь низких температурах и малых временах составляла сотые доли микрона. Интерметаллические фазы не возникали.

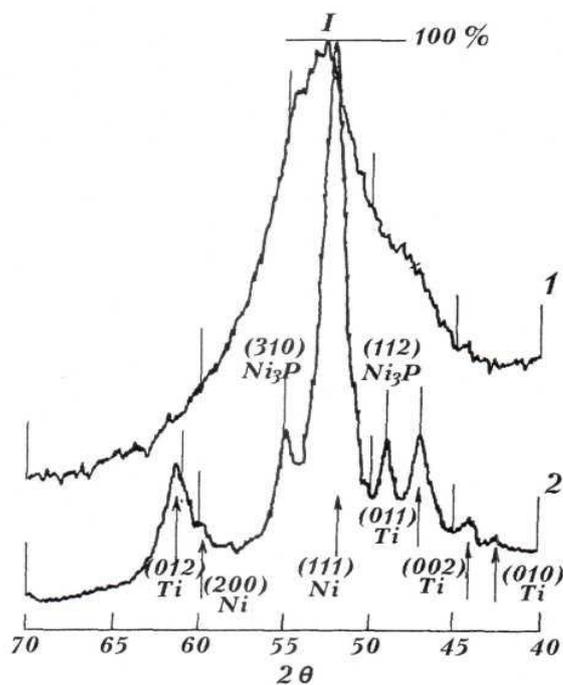


Рис. 1. Рентгенограммы образцов с никель-фосфорным покрытием на титане в исходном состоянии (1) и после часового отжига при  $573\text{ K}$  (2).

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовалась промышленная установка

Элитрон-22 [6], состоящая из генератора импульсных токов и блока нагрузок (рис. 2). Энергия искрового разряда  $W$  составляла 0,9 и 6,4 Дж. Частота следования разрядных импульсов  $\nu > 60$  Гц. Длительность импульса  $\tau$ , составляла 200 мкс. В экспериментах применялся бесконтактный метод легирования, при котором величина межэлектродного промежутка МЭП  $l_{\text{МЭП}}$  варьировалась от 0,5 до 2 мм. Время обработки единицы площади 1 см составляло 1 минуту ( $t_{\text{обработки}} = 1 \text{ см}^2/\text{мин}$ ). Эксперименты проводились в специальной камере, куда помещались соответствующие среды [7]. При исследовании проникновения атомов углерода и его локализации среда была меченой по углероду.

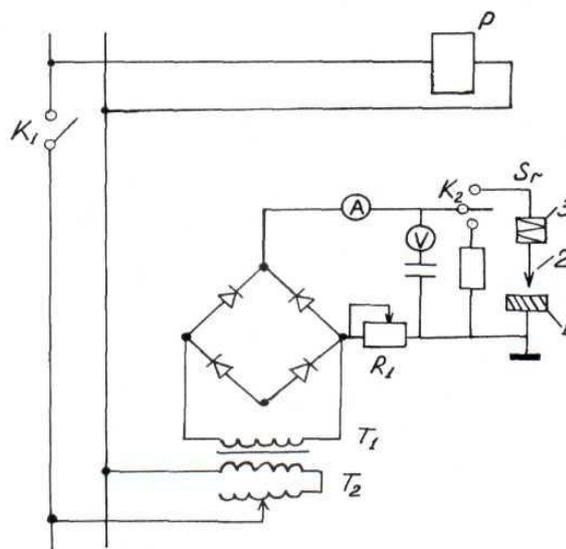


Рис. 2. Схема устройства для обработки металлов электрической искрой [6]: 1 - образец (катод), 2 - анод, 3 - вибратор.

Для всех экспериментов анод был изготовлен из графита, но при определении подвижности атомов углерода использовался анод, содержащий равномерно распределенный изотоп углерода  $^{14}\text{C}$  ( $\beta^-$ , 150 кэВ, 5000 лет). Для металлов мечеными атомами служили нанесенные на поверхность слои (до 1 мкм) изотопов титана  $^{44}\text{Ti}$  (электронный захват  $\epsilon$ , 75,3 кэВ, 60 лет) и  $^{63}\text{Ni}$  ( $\beta^-$ , 65 кэВ, 125 лет). Информация о периоде полураспада, типе и максимальной энергии распада взята из [8].

Исследования процессов взаимодействия никеля и титана с углеродом анода и сред проводили методами, основанными на применении р/а изотопов (послойный радиометрический анализ и макроавтордиография); послойным рентгеноструктурным анализом с шагом ~ 15 мкм при использовании  $K$ -излучения кобальта ( $\lambda_a = 0,179026$  нм,  $\lambda_{a1} = 0,178897$  нм,  $\lambda_{a2} = 0,179285$  нм,  $\lambda_{\beta 1} = 0,16207$  нм) с точностью определения межплоскостных расстояний и периодов решеток не ниже 0,00003 нм; Мессбауэровской спектроскопией на конверсионных электронах, металлографией с увеличением от 100 до 500 и микродюрметрическим анализом (с помощью микротвердомера ПМТ-3 с грузом 50 г).

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Обработка никеля графитовым анодом в среде углекислого газа  $\text{CO}_2$ , меченого по углероду  $^{14}\text{C}$ , приводит к образованию в диффузионной зоне на протяжении 50 и 75 мкм при энергии импульса 0,9 и 6,4 Дж концентрационного профиля с переменной концентрацией углерода, в приповерхностном слое до 5 мкм - пересыщенного твердого раствора внедрения с содержанием углерода, достигающего до 2,95 %. Это превышает максимальную концентрацию в равновесных условиях - 2,7 ат.% при 1326°C [9]. Аналогичные результаты (значения максимальной концентрации на поверхности - 3,05 ат.% и глубины проникновения - 78 - 80 мкм) получены при электроискровой обработке никеля в среде метана, меченого по углероду, при энергии 6,4 Дж. Величина параметра решетки доходит до 0,3546 нм (в исходном состоянии - 0,3524 нм), при этом, несмотря на столь значительное увеличение параметра, решетка остается гранецентрированной.

Взаимодействие никеля с глицерином при ЭИЛ никелевым анодом приводит к образованию только пересыщенного

твердого раствора углерода в никеле с ГЦК-решеткой. Концентрация углерода на поверхности при 0,9 Дж составляет 3,07 ат.% C, а на глубине свыше 70 мкм углерод не выявляется даже с помощью изотопа  $^{14}\text{C}$ . При обработке в средах  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  даже при энергии разряда 6,4 Дж максимальная концентрация была ниже. Следовательно, при обработке в глицерине, т.е. в среде с большей плотностью и большим содержанием углерода возникает раствор с большим пресыщением. Однако фазы внедрения  $\text{Ni}_3\text{C}$  при взаимодействии с метаном, углекислым газом и глицерином, как и при изотермическом отжиге, обнаружены не были.

Проведенные эксперименты показали, что при обработке титана титановым анодом в среде углекислого газа на поверхности и по толщине формирующегося покрытия наблюдаются 2 фазы: карбид титана  $\text{TiC}$  и раствор внедрения углерода в титане  $\alpha\text{-Ti}$ , то есть одновременно с образованием покрытия происходит растворение углерода в титане ( $\alpha\text{-Ti}$ ) и упорядочение твердого раствора ( $\text{TiC}$ ). Концентрация углерода в тонком приповерхностном слое достигает почти 60 %, а концентрация кислорода еще выше (рис. 3), что является следствием его большего содержания в среде.

При проникновении углерода из глицерина в процессе обработки по режиму 0,9 Дж, 200 мкс,  $1 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $l_{\text{мен}} = 2$  мм непосредственно на поверхности, т.е. в слое до 200 нм, концентрация углерода, преимущественно находящегося в карбидах, составляет почти 90% (в среднем 88,9 %), что, несомненно, связано с большей плотностью среды. Так как эта фаза мелкодисперсна, то различие в содержании углерода в разных точках на поверхности не превышает 5 %. Разброс микротвердости по поверхности составил не более 5 - 7%. Максимальное значение  $H_{\mu} \sim 8,7$  ГПа, что почти в 3 раза выше микротвердости титана в исходном состоянии.

Поскольку в процессе ЭИЛ происходит не только образование фаз, но и одновременно с образованием их распад, высвободившиеся атомы углерода

мигрируют в глубь титана, также образуя твердый раствор и карбид титана, количество которых спадает с глубиной. Описать полученный профиль можно достаточно корректно с помощью экспоненциальной зависимости концентрации от квадрата глубин проникновения.

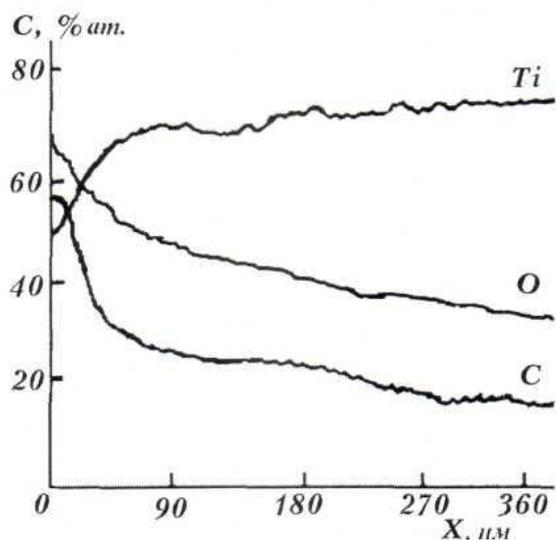


Рис. 3. Распределение кислорода и углерода, поступающих из среды  $\text{CO}_2$ , по глубине титана при обработке титановым анодом ( $E_{\text{и}}=0,9$  Дж,  $\tau_{\text{и}}=200$  мкс,  $\tau = 10$  с,  $l_{\text{эп}}=2$  мм).

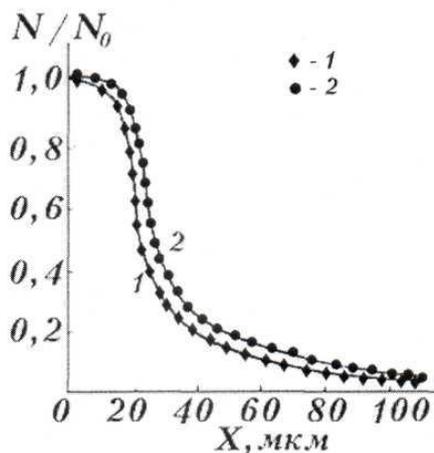
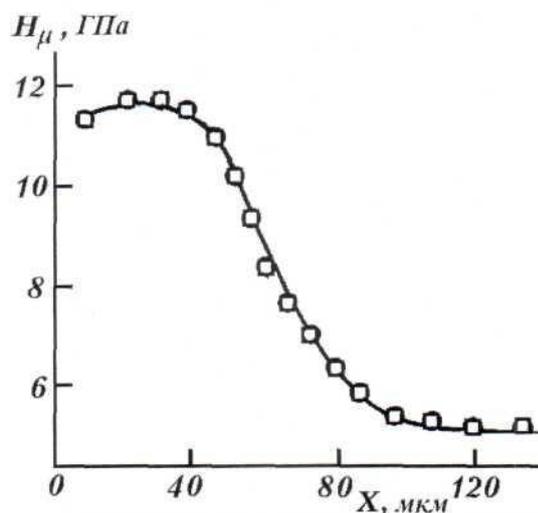


Рис. 4. Распределение атомов никеля  $^{63}\text{Ni}$  (1) и углерода  $^{14}\text{C}$  (2) по глубине титана с исходным никелевым покрытием в процессе ЭИЛ в среде глицерина, 0,9 Дж.

При обработке титана с исходным никелевым покрытием в глицерине с графитным анодом происходит проникновение в глубь образцов никеля и углерода на глубину порядка 100 мкм (рис. 4). Также проникают в основной металл, в

исходное и формирующееся покрытия меченые атомы титана, предварительно нанесенные на поверхность образца. Коэффициенты диффузии углерода, титана и никеля составляют соответственно  $1,2 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $9,5 \cdot 10^{-7}$   $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $7,4 \cdot 10^{-7}$   $\text{см}^2/\text{с}$ . То есть подвижность различных атомов характеризуется близкими величинами, как это наблюдается при различных импульсных воздействиях [10].



Твердый раствор C, Ti в Ni, TiC	Твердый раствор C, Ni в Ti, TiC	Ti
--	--	----

Рис. 5. Распределение микротвердости и образующихся фаз по глубине титана с исходным никелевым покрытием в процессе ЭИЛ в среде глицерина, 6,4 Дж.

При проникновении легирующих элементов образуется многофазная система. В покрытии и диффузионной зоне присутствуют твердые растворы титана и углерода в никеле, углерода и никеля в титане, карбид титана  $\text{TiC}$  с ГЦК решеткой типа  $\text{NaCl}$  (K5 [11]) и периодом решетки  $a$ , равным 0,4321 нм. Фазовый состав и

распределение микротвердости показано на рис. 5.

Обработка титана с исходным никель-

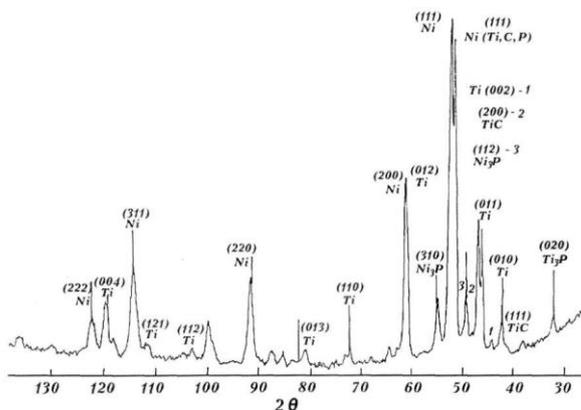


Рис. 6. Рентгенограмма титана с никель-фосфорным покрытием после ЭИЛ никелевым анодом в глицерине, Со-излучение, 6,4 Дж, 2 мм, 200 мкс,  $1 \text{ см}^2/\text{мин}$ .

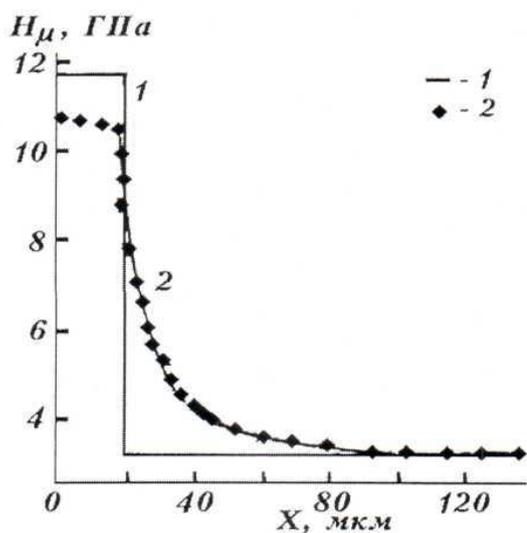


Рис. 7. Распределение микротвердости титана с никель-фосфорным покрытием в исходном состоянии (1) и после легирования в глицерине графитовым анодом (2), 6,4 Дж, 2 мм, 200 мкс,  $1 \text{ см}^2/\text{мин}$ .

фосфорным покрытием (твердый раствор и фосфид), никелевым анодом в глицерине способствует появлению дополнительно к вышеуказанным следующим фаз: раствора фосфора в титановой основе и формирующемся никелевом покрытии, небольшого количества фосфида титана  $\text{Ti}_3\text{P}$  с тетрагональной решеткой и недостатком фосфора. В области между формирующимся покрытием и основным металлом, где находится исходное покрытие, также частично сохраняется фосфид  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Фазовый состав при

взаимодействии титана с исходным покрытием с никелем и глицерином представлен на рис. 6.

Образование в формирующемся покрытии, исходном покрытии и диффузионной зоне мелкодисперсных упрочняющих фаз  $\text{TiN}$  и  $\text{Ti}_3\text{P}$  наряду с существовавшим до ЭИЛ фосфидом  $\text{Ni}_3\text{P}$  приводит к росту износостойкости (от 1,2 раза при  $W = 0,9$  Дж до 1,7 раз при 6,4 Дж) и микротвердости за пределами исходного покрытия (рис. 7).

В то же время применение газообразных сред и никелевого покрытия гораздо слабее влияет на микротвердость поверхностных слоев и протяженность легированного слоя (рис. 8). В отсутствие никеля на поверхности титана насыщение углерода увеличивает микротвердость не более, чем до  $\sim 7$  ГПа. Следовательно, основную роль в формировании покрытия с высокой твердостью (в отсутствие фосфидов) все же играет введение в металл углерода, и, в первую очередь, именно его количество, зависящее от плотности (агрегатного состояния) среды, то есть количество карбидов и пересыщенных растворов углерода в никеле и титане усиливает микротвердость. В то же время, согласно [1], одновременное введение углерода, азота, фосфора и никеля способствует еще большему повышению механических свойств покрытий на титане и его сплавах.

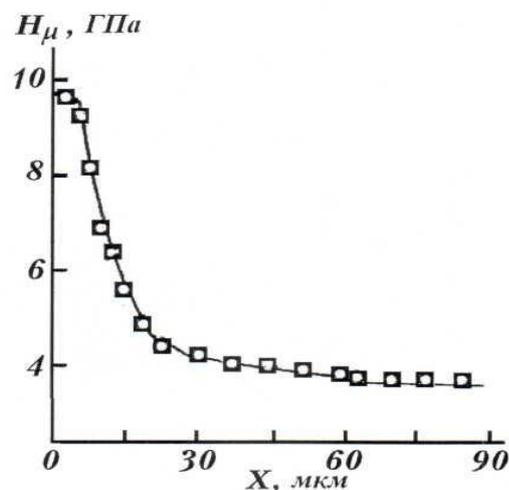


Рис. 8. Распределение микротвердости по глубине титана с исходным никелевым покрытием в процессе ЭИЛ в среде углекислого газа, 6,4 Дж.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, как следует из представленных выше результатов, применение исходных многокомпонентных покрытий и использование сред с высоким содержанием углерода в процессе электроискрового легирования металлов и сплавов позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства, обеспечивающие необходимые эксплуатационные характеристики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ТЫШКЕВИЧ, В.М.; ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; ФАЛЬЧЕНКО, В.М.; ПЕРЕТЯТКУ, П.В.; ЯНОВИЧ, А.И. Особенности формирования многокомпонентных покрытий на титановом сплаве ВТ-20 при электроискровом легировании // Вістник Черкаського Держуніверситету, 1999, с. 16-23.

2. МАЗАНКО, В.Ф.; ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; ХРАНОВСКАЯ, Е. Н.; НОСОВСКИЙ, В.О.; ЕРЕМЕНКО, О.Н.; МИРОНОВ, В.М.; МИРОНОВ, Д.В.; АЛЕКСЕЕВА, В.В. Влияние температуры на диффузионные процессы в металлах при обработке искровыми разрядами и импульсном сжатии // Труды XVII Международного совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь, 9 - 14 июля 2007 г., М.: Министерство образования и науки РФ, С. 446 - 453.

3. ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; МАЗАНКО, В.Ф.; ЧАО ШЕНЖУ, ЧЖАН ЦЖЕНЮ, МИРОНОВ, Д.В.; МИРОНОВА, Т.В. Взаимодействие железа с газами воздуха под действием искровых разрядов. - Материалы 8-ой международной конференции «Взаимодействие излучений с

твердым телом», 23-25 сентября 2009 г., Минск, Беларусь. - Минск: «Издательский центр БГУ», 2009, С. 24-26.

4. ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; МАЗАНКО, В.Ф.; ЧАО ШЕНЖУ, ЧЖАН ЦЖЕНЮ, МИРОНОВ, Д. В.; МИРОНОВ, В. М. Взаимодействие никеля и молибдена с газами воздуха под действием искровых разрядов. Сборник трудов 50 Международного симпозиума «Актуальные проблемы прочности» 27 сентября - 1 октября 2010 года, Витебск, Беларусь, ч.2, С. 164 -167.

5. ХРАНОВСЬКА, К.М.; ІВАЩЕНКО, Є.В.; ЛОБАЧОВА, Г.Г. Формування багаточастинкових електроискрових покриттів на залізі у вуглецевмісних середовищах. //Металознавство та обробка матеріалів. 2011. - №1.

6. ВЕРХОТУРОВ, А.Д. Технология ЭИЛ металлических поверхностей. - Киев: Техника, 1982. -181 с.

7. Патент на корисну модель № 23145 Украша, МПК В23Н 9/00. Спосіб поверхневої обробки деталей / В. Ф. Мазанко, К. М. Храновська, О. С Погорелов Бюл. "Промислова власність".-2007. -№6.-С. 15.

8. СЕЛИНОВ, И.П. Изотопы, т. 1. М.: Наука, 1970; 624.

9. КОВАЛЬ, Ю.Н.; БАРАБАШ, О.М. Кристаллическая структура металлов и сплавов. - Киев: Наук. думка, 1986. 599 с.

10. ГЕРЦРИКЕН, Д.С.; МАЗАНКО, В.Ф.; ФАЛЬЧЕНКО, В.М. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах. - Киев: Наук. думка, 1991. 205 с.

11. МИРКИН, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.- М.: Изд. ф-м.л. 1964. 864с.

CZU: 621.9.048

## INTERACTION OF TITANIUM AND NICKEL WITH CARBON AT ELECTRO-SPARK ALLOYING IN CARBONACEOUS MEDIA

Pereteatcu P.V. – dr., Ungureanu E.I. – univ. lecturer  
(Alec Russo Balti State University, Republic of Moldova)

**Mazanko V.F. – dr. habilitate, Gertsriken D.S. – dr., Mironov D.V. – dr., Nosovskii O.I. – dr.**  
(Institute of Metal Physics, NASU, Ukraine)

The results of the interaction of titanium and nickel with carbon at electro-spark alloying in carbonaceous media are presented in this paper. The use of multi-component depositions and use of media with a high content of carbon at the electro-spark alloying process of metals and their alloys can give new properties to superficial layers that provide the necessary performance characteristics of pieces (wear resistance, microhardness and fatigue strength).

CZU: 621.9.048

### **INTERACȚIUNEA TITANULUI ȘI NICHELULUI CU CARBON LA ALIEREA PRIN SCÎNTEI ELECTRICE ÎN MEDIILE DE CARBON**

**Pereteatcu P.V. – dr., Ungureanu E.I. – univ. lecturer**

(Universitatea de Stat “Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova)

**Mazanko V.F. – dr. habilitate, Gertsriken D.S. – dr., Mironov D.V. – dr., Nosovskii O.I. – dr.**  
(Institutul de Fizică a Metalelor, ANSU, Ucraina)

În lucrare sînt prezentate rezultatele interacțiunii titanului și nichelului cu carbon la alierea prin scînteii electrice în mediile de carbon. Utilizarea depunerilor multicomponent și utilizarea mediilor cu conținutul sporit de carbon în procesul alierii prin sînteii electrice a metalelor și aliajelor lor permite straturilor superficiale a căpăta proprietăți noi, care asigură caracteristicile necesare de exploatare a pieselor (rezistența la uzură, microdunitatea și rezistența la oboseală).

Prezentat la redacție la 14.06.2011