ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ

№ 12 (120)
декабрь
2014

Издается с января 2005 г.

Главный редактор
д.т.н., проф.
Ю.В. ПАНФИЛОВ

Председатель редакционного совета
д.т.н., проф., заслуженный деятель науки и техники РФ
В.Ф. БЕЗЪЯЗЫЧНЫЙ

Заместитель главного редактора
д.ф.-м.н., проф.
В.Ю. ФОМИНСКИЙ

Заместители председателя редакционного совета:
д.т.н., проф.
В.Ю. БЛЮМЕНШТЕЙН
д.т.н., проф.
А.В. КИРИЧЕК
д.т.н., проф.
О.В. ЧУДИНА

Редакционный совет:
Ю.П. АНКУДИМОВ, к.т.н., доц.
А.П. БАБИЧЕВ, д.т.н., проф.
В.П. БАЛКОВ, к.т.н.
В.М. БАШКОВ, к.т.н., доц.
А.И. БЕЛИКОВ, к.т.н., доц.
А.И. БОЛДЫРЕВ, д.т.н., проф.
С.Н. ГРИГОРЬЕВ, д.т.н., проф.
В.А. ЗЕМСКОВ, к.т.н.
С.А. КЛИМЕНКО, д.т.н., проф.
Ю.Р. КОПЫЛОВ, д.т.н., проф.
В.А. ЛАШКО, д.т.н., проф.
В.А. ЛЕБЕДЕВ, к.т.н., проф.
В.В. ЛЮБИМОВ, д.т.н., проф.
Е.Д. МАКАРЕНКО
Б.Я. МОКРИЦКИЙ, д.т.н., проф.
Ф.И. ПАНТЕЛЕЕНКО, д.т.н., проф.
Х.М. РАХИМЯНОВ, д.т.н., проф.
Б.П. САУШКИН, д.т.н., проф.
В.П. СМОЛЕНЦЕВ, д.т.н., проф.
А.М. СМЫСЛОВ, д.т.н., проф.
Г.А. СУХОЧЕВ, д.т.н., проф.
В.П. ТАБАКОВ, д.т.н., проф.
В.А. ШУЛОВ, д.ф.-м.н., проф.
М.Л. ХЕЙФЕЦ, д.т.н., проф.

Редакция:
И.Н. МЫМРИНА
Т.В. ПАРАЙСКАЯ

Журнал распространяется по подписке, которую можно оформить в любом почтовом отделении (индексы по каталогам: "Роспечать" **85159,** "Пресса России" **39269,** "Почта России" **60252)** или в издательстве.
Тел.: (499) 269-52-98,
268-47-19.
Факс: (499) 269-48-97.
E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

Журнал зарегистрирован в Министерстве РФ по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации
ПИ № 77-17733 от 09.03.04 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ УПРОЧНЕНИЯ

Константинов В.М. Комплексное повышение долговечности корпуса почвообрабатывающего плуга 3

Лебедев В.А., Лой С.А., Ермолаев Г.В., Матвиенко М.В. Напряженное состояние напыленного покрытия при испытаниях на отрыв 8

ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Александров В. А. Получение многослойных модифицированных покрытий на поверхности стальных изделий для повышения эксплуатационных характеристик....13

Архипов В.Е., Лондарский А.Ф., Мельшанов А.Ф., Москвитин Г.В., Пугачёв М.С. Когезия покрытий, нанесенных газодинамическим напылением....19

Баглюк Г.А., Апининская Л.М., Вергелес Н.М., Бездорожев А.В., Уськова Н.А. Получение износостойких покрытий из карбида титана методом электрофоретического осаждения 23

Будилов В.В., Рамазанов К.Н., Хусаинов Ю.Г., Золотов И.В. Применение эффекта полого катода для локального ионного азотирования конструкционной стали 16Х3НВФМБ-Ш....27

Смоленцев В.П., Грицюк В.Г., Сафонов С.В. Эксплуатационные свойства изделий после электроискрового легирования и нанесения покрытий 31

Шматов А.А. Реализация механизмов упрочнения инструментальных материалов при термогидрохимической обработке 37

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, публикуемых в журнале "Упрочняющие технологии и покрытия", допускаются со ссылкой на источник информации и только с разрешения редакции

Журнал входит в Перечень утвержденных ВАК РФ изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней

© Издательство "Машиностроение", "Упрочняющие технологии и покрытия", 2014

THE MONTHLY SCIENTIFIC AND PRODUCTION JOURNAL

STRENGTHENING TECHNOLOGIES AND COATINGS

№ 12 (120)
Desember
2014

Since 2005, January

Editor-in-Chief
Dr. of Eng. Sci.
Yu.V. PANFILOV

Chair of Editorial Council
Dr. of Eng. Sci., The honoured worker of a science and technics of the RF
V.F. BEZYAZYCHNYI

Editorial Assistant
Dr. of Phys.-Math. Sci.
V.Yu. FOMINSKY

Chairman Assistants:
Dr. of Eng. Sci.
V.Yu. BLUMENSTEIN
Dr. of Eng. Sci.
A.V. KIRICHEK
Dr. of Eng. Sci.
O.V. CHUDINA

Editorial council:
Yu.P. ANKUDIMOV
A.P. BABICHEV
V.P. BALKOV
V.M. BASHKOV
A.I. BELIKOV
A.I. BOLDYREV
S.N. GRIGORIEV
V.A. ZEMSKOV
S.A. KLIMENKO
Yu.R. KOPYLOV
V.A. LASHKO
V.A. LEBEDEV
V.V. LYUBIMOV
E.D. MAKARENKO
B.Ya. MOKRITSKY
F.I. PANTELEENKO
H.M. RAHIMYANOV
B.P. SAUSHKIN
V.P. SMOLENTSEV
A.M. SMYSLOV
V.A. SHULOV
G.A. SUHOCHEV
V.P. TABAKOV
M.L. KHEIFETS

Edition:
I.N. MYMRINA
T.V. PARAYSKAYA

Journal is spreaded on a subscription, which can be issued in any post office (index on the catalogues: "Rospechat" **85159,** "Pressa Rossii" **39269**,"Pochta Rossii" **60252)** or in publishing office.
Ph.: (499) 269-52-98, 268-47-19.
Fax: (499) 269-48-97
E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

Journal is registered by RF Ministry Tele- and Broadcasting of Mass Communications Media. The certificate of registration ПИ № 77-17733, March 9, 2004

CONTENTS

GENERAL QUESTIONS OF STRENGTHENING

Konstantinov V.M. A comprehensive improvement of tillage plow body durability 3

Lebedev V.A, Loy S.A., Ermolaev G.V., Matvienko M.V. Tense state of sprayed coating at tests on tearing away 8

CHEMICAL, CHEMICO-THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSING

Alexandrov V.A. Obtaining of a multilayer modified coatings on the surface of steel products to enhance operational characteristics.....13

Arkhipov V.E., Londarsky A.F., Melshanov A.F., Moskvitin G.V., Pugachev M.S. Cohesion of the coverings put with a gasdynamic dusting.....19

Bagluk G.A., Apininskaya L.M., Vergeles N.M., Bezdorozhev A.V., Uskova N.A. Production of titanium carbide wearproof coatings by method of electrophoretic deposition 23

Budilov V.V., Ramazanov K.N., Khusainov Yu.G., Zolotov I.V. Using the effect hollow cathode for local ion nitriding structural steel 16Kh3NVFMB-Sh.....27

Smolentsev V.P., Grizuk V.G., Safonov S.V. Running abilities of items after electrospark doping and coating. 31

Shmatov A.A. Realization of strengthening mechanisms for thermohydrochemical treatment of tool materials 37

Reprint is possible only with the reference to the journal "Strengthening technologies and coatings"

Journal is included in the List of the Highest Attestation Committee of Russian Federation (VAK RF) for publication of basic results of doctoral theses

© "Mashinostroenie Publishers", "Strengthening Technologies and Coatings", 2014

УДК 621.7

В.М. Константинов
(Белорусский национальный технический университет, г. Минск)
E-mail: v_m_konst@mail.ru

Комплексное повышение долговечности корпуса почвообрабатывающего плуга

Описан комплексный подход к повышению долговечности корпуса почвообрабатывающего плуга, заключающийся в системном, технико-экономически целесообразном упрочнении быстроизнашиваемых деталей узла. Упрочнению подвергаются долото, лемех, крепежные болты, полевая доска, грудь отвала. Разработанные технологии упрочнения реализованы в промышленности.

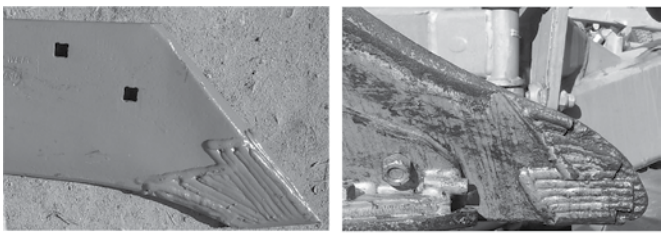
Ключевые слова: *абразивное изнашивание, корпус плуга, технологии упрочнения, наплавка, химико-термическая обработка.*

The article reveals a comprehensive suggestion oriented on improvement of tillage plow body durability, based on a systematized and economically expedient surface strengthening of fast-wearing parts. Straight bit, ploughshare, field plate and chest blade are improved using hard-facing technology. Fixing bolts are subjected to thermocyclic nitrocarburizing. All the strengthening technologies are industrially implemented.

Keywords: *abrasion, plow body, strengthening technologies, hard facing, thermo-chemical treatment.*

Введение

Детали почвообрабатывающих агрегатов работают в условиях интенсивного абразивного изнашивания. Поэтому повышение долговечности этих деталей было и остается актуальным. Интенсификация почвообработки, характерная для мирового сельского хозяйства, еще более активизирует изнашивание. Традиционно основное внимание уделяется упрочнению наиболее интенсивно изнашиваемых деталей – лемехов плугов, долот, лап культиваторов и др. Для этого широко применяются способы объемного и поверхностного упрочнения [1, 2]. Еще в советское время были проведены обширные исследования и осуществлено крупномасштабное внедрение технологий индукционной наплавки деталей рабочих органов почвообрабатывающих машин [3, 4]. В последние десятилетия несколько возросла доля наплавленных деталей в странах Евросоюза. На белорусский рынок поставляют плуги с наплавленными лемехами фирм Lemken, Rabewerk, Belota и др. (рис. 1). Активно ведутся работы по созданию эффективных наплавочных сплавов и совершенствованию технологий наплавки рабочих органов почвообрабатывающих машин и в Беларуси. Под руководством автора были разработаны дешевые диффузионно-легированные сплавы на базе чугунной стружки для наплавки указанных деталей [5, 6]. Рациональные схемы легирования и оптимизация термической обработки позволили достичь высокой абразивной износостойкости наплавки и хороших экономических показателей упрочнения лемехов и долот отечественного производства [7]. Однако было выявлено следующее "слабое звено" – крепежные болты плужных долот и лемехов. Теперь уже не лемех и долото лимитировали долговечность агрегата, а интенсивное изнашивание или поломка крепежных элементов. Данная проблема в течение нескольких лет была успешно



а) *б)*

Рис. 1. Плужный лемех с электродуговой наплавкой носка (Rabewerk):
а – новый; *б* – после выработки 15 га на каменистых почвах

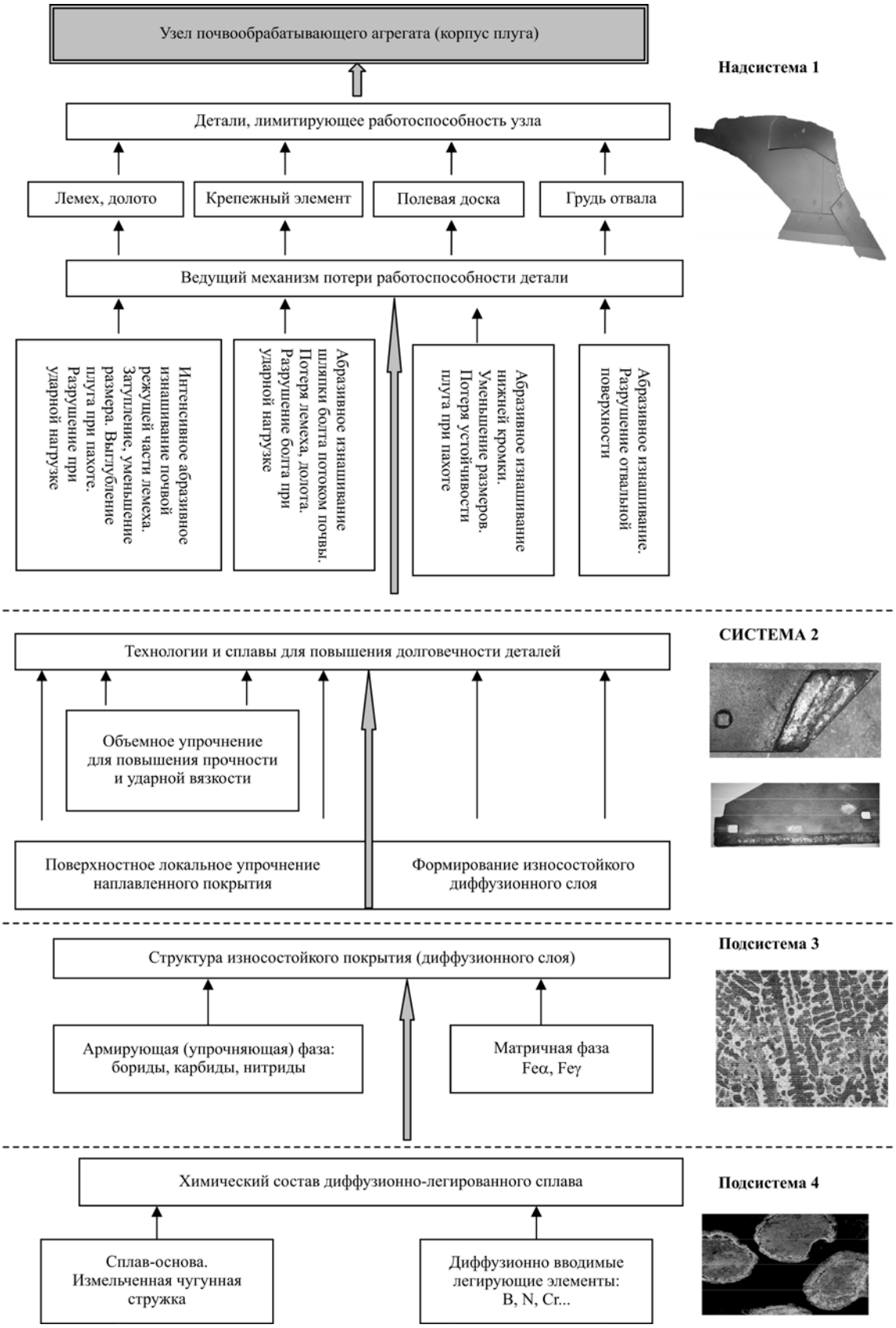


Рис. 2. Системный анализ повышения долговечности корпуса плуга

решена: выполнены исследования и разработана технология повышения абразивной износостойкости и прочности крепежных болтов [8].

Многолетний опыт убедительно показал, что для повышения ресурса узла почвообрабатывающего агрегата необходимо обеспечивать комплексное, технико-экономически целесообразное упрочнение всех изнашиваемых деталей в соответствии с условиями их работы. Освещению подхода автора к комплексному повышению ресурса корпуса почвообрабатывающего плуга посвящена эта статья.

Системный подход к упрочнению деталей корпуса плуга

Анализ узла (корпуса плуга) обнаруживает признаки иерархической многоуровневой системы (рис. 2). Собственно упрочнение быстроизнашиваемых деталей (система 2) определяется надсистемными требованиями ко всему агрегату (надсистема 1). Целесообразность упрочнения детерминирована вкладом детали в обеспечение ресурса всего узла. Его ресурс, как правило, лимитирован долговечностью наименее износостойкой детали – лемеха, долота. Повышение ресурса этой детали выводит на роль лимитирующей следующую по долговечности деталь и т. д. Поэтому ошибочно полагать, что повышение долговечности наименее износостойкой детали гарантирует требуемое повышение работоспособности всего корпуса. Обсуждаемый комплексный подход предполагает упрочнение всех изнашиваемых деталей пропорционально интенсивности их разрушения. Выбор упрочняющей технологии и соответствующих сплавов определяется ведущим механизмом потери работоспособности детали и технико-экономическими параметрами (надсистема 1). Анализируемые детали относительно дешевы. Поэтому применение дорогостоящих сплавов и технологий может оказаться неэффективным. Многолетний опыт свидетельствует, что свойства ряда традиционных наплавочных сплавов на железной основе (ФБХ-6-2, ПС-5, ПГ С27 и др.) близки, а их стоимость может различаться значительно.

В общем случае для всех анализируемых деталей характерно локальное абразивное изнашивание различной интенсивности на отдельных участках. Важное значение для ряда деталей имеют прочностные характеристики. Теория и технология диффузионного легирования наплавочных сплавов открывают широкие возможности по экономически эффективному синтезу защитных покрытий требуемых структуры и свойств (подсистемы 3, 4) [9]. Ниже более детально описаны реализованные технологии упрочнения рассматриваемых деталей корпуса плуга.

Плужной лемех. Интенсивное изнашивание в почве обусловливает быстрое затупление лезвия лемеха и потерю им работоспособности. Известно, что основными критериями работоспособности лемехов, во многом определяющими их ресурс, являются абразивная износостойкость лезвия и толщина лезвия при эксплуатации. В настоящее время лишь некоторые европейские производители выпускают наплавленные почворежущие детали, предназначенные для обработки особо твердых почв. Чаще всего используется наплавка белых износостойких чугунов [10–12]. Следует отметить повышенную хрупкость указанных наплавок (см. рис. 1, *б*).

Для условий Республики Беларусь упрочнение лемехов наплавкой износостойкими сплавами является одним из эффективных способов повышения их работоспособности. Наплавочные материалы для упрочнения получают диффузионным легированием измельченной стружки белого или серого чугуна. Диффузионное насыщение чугунной стружки комплексом легирующих элементов (бор, марганец, хром, титан, азот) приводит к образованию после наплавки гетерогенных дисперсных структур эвтектического типа (рис. 3), отличающихся высокими механическими и трибологическими свойствами [13]. Абразивная износостойкость таких сплавов не уступает износостойкости сплавов типа «Сормайт». Для достижения высоких эксплуатационных свойств лемехов, как правило, проводится термическая обработка после наплавки. Термическая обработка по оптимизированным режимам позволяет обеспечивать самозатачиваемость лезвия в заданных агроклиматических условиях [13].

В течение более 10 лет были проведены многочисленные полевые испытания упрочненных лемехов в различных почвенно-климатических условиях (Белорусская машиноиспытательная станция (МИС)), Северо-западная машиноиспытательная станция Российской Федерации, различные сельхозпредприятия Беларуси). Во всех случаях упрочнение обеспечивало повышение долговечности лемеха. Наибольший эффект зафиксирован на тяжелых суглинистых и субпесчаных почвах – до 2,5 раз. Технико-экономические

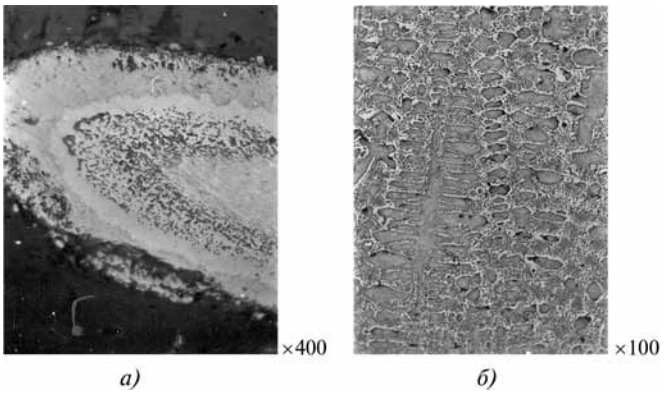


Рис. 3. Диффузионно-легированная бором чугунная стружка (*а*) и наплавленное покрытие эвтектического типа из нее (*б*)

Рис. 4. Разрушение плужного долота по крепежным отверстиям. Выработка 19 га. Каменистые почвы

оценки показывают, что применение упрочненных лемехов позволяет снизить суммарные затраты на обработку 1 га земли на 0,6...2,9 €.

Долото является наиболее тяжело нагруженной, интенсивно изнашиваемой почворежущей деталью корпуса плуга. В процессе работы оно подвергается воздействию абразивной массы, а также изгибающим и ударным нагрузкам (рис. 4). Анализ условий работы дал основание предложить следующее распределение структур и свойств различных областей долота: износостойкую (мартенсит) на режущей части и вязкую (троостит) на крепежной. Разработанная технология дифференцированного упрочнения состоит в локальной нитроцементации режущей части с последующей циклической термической обработкой. Полученная дисперсная структура мартенсита отпуска на режущей части позволила добиться улучшения механических свойств стали. Благодаря циклической термической обработке, комплексному упрочнению поверхности стали (нитроцементация) и сердцевины (сквозная закалка) с макрогетерогенным распределением микроструктур рабочая часть детали имеет твердость до 66 HRC на поверхности, а в сердцевине — до 55 HRC и ударную вязкость (35 ± 3) Дж/см^2. Средняя часть долота имеет твердость до 45 HRC и ударную вязкость до (60 ± 3) Дж/см^2 [14]. Полевые испытания опытной партии упрочненных долот на Белорусской МИС подтвердили повышение долговечности упрочненных долот по сравнению с выпускаемыми серийно. Ресурс упроченных долот находится на уровне долот фирмы Kverneland. Следует отметить, что близкое к описываемому макрогетерогенное распределение свойств по сечению долота возможно при использовании индукционной закалки сталей пониженной прокаливаемости [15].

Крепежные болты обеспечивают надежную фиксацию износостойких деталей на корпусе плуга. Во время работы на тяжелых почвах сильное влияние на ресурс детали оказывает износ головки болта, который обусловлен постепенным «вымыванием» почвой мягкого металла крепежного элемента в посадочном отверстии лемеха или долота. Это приводит к преждевременному нарушению целостности конструкции. В результате происходит от-

Рис. 5. Корпус плуга с утраченными долотом и лемехом из-за разрушения шляпок крепежных болтов. Выработка 21 га. Песчаные почвы

рыв долота и лемеха от плуга (рис. 5). Важное значение имеют прочность и ударная вязкость болта.

Исходя из условий работы крепежного элемента и нагрузок целесообразно обеспечить высокопрочную ферритокарбидную структуру на ножке болта, а на головке получить высокотвердую, износостойкую структуру. В результате выполненных работ был предложен оригинальный способ упрочнения крепежных элементов – локальной электрохимико-термической обработкой из порошков с последующей закалкой с индукционным нагревом. Он позволяет получить износостойкие структуры на головке болта, а резьбовую часть сохранить прочной и вязкой, благодаря чему обеспечивается требуемый класс прочности [8].

Сочетание вязкой структуры в резьбовой части и износостойкой на головке позволило сохранить класс прочности и улучшить трибологические свойства крепежных элементов, работающих в условиях интенсивного абразивного изнашивания и при ударных нагрузках, и тем самым повысить ресурс всего узла почвообрабатывающего агрегата. Полевые испытания на Белорусской МИС продемонстрировали, что износостойкость упрочненных деталей выше, чем у серийно выпускаемых деталей, в 1,5...1,8 раз в зависимости от типа почвы.

Грудь отвала и полевая доска являются деталями, обеспечивающими устойчивую пахоту за счет формирования отвального пласта и прямолинейного движения корпуса. Они в меньшей степени подвержены абразивному изнашиванию. Интенсивное изнашивание присутствует лишь на кромках этих деталей, испытывающих повышенное давление почвенной массы. Поэтому для данных деталей разработана и освоена в производстве технология локального упрочнения наплавкой изнашиваемых рабочих кромок. Твердость наплавленного слоя — до 58 $HRC_э$, толщина — до 2,5 мм. Результаты полевых испытаний на Белорусской МИС свидетельствуют, что детали с упрочнением изнашиваются в 1,2... 3,0 раза менее интенсивно, чем детали, изготовленные по заводской технологии (рис. 6).

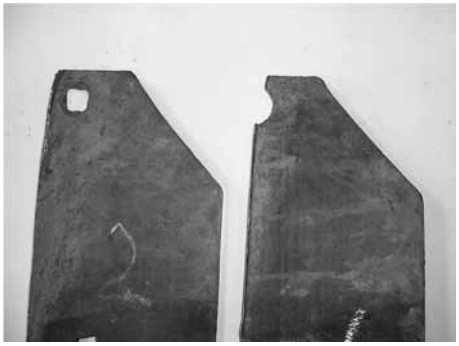


Рис. 6. Полевые доски после испытаний. Выработка 45 га: слева – упрочненная наплавкой; справа – неупрочненная

На производственной базе Минского завода шестерен (МЗШ) при выполнении ряда заданий в рамках Государственных научно-технических программ был освоен комплекс технологий повышения долговечности быстроизнашиваемых деталей корпусов плугов отечественного производства (рис. 7). К настоящему времени разработано и внедрено на предприятиях Беларуси более 10 технологических процессов, технических условий упрочнения различных быстроизнашиваемых деталей. Выполненные работы обеспечили повышение долговечности деталей и ресурса корпуса плуга в целом (табл.). Использование более долговечных корпусов позволило снизить удельные затраты и повысить конкурентоспособность продукции.

Результаты приемочных полевых испытаний корпуса плуга МЗШ. Наработка 405 га

Деталь	Средний износ, мм		Относительное повышение ресурса упрочненной детали
	Длина	Толщина	
Грудь отвала			
ППН.8.30/50-312 (стандартная технология)	0,4	0,63	–
ППН.8.30/50-312У (упрочненная)	0,1	0,4	1,74...1,8
Полевая доска			
ППН.8.30/50-302	–	2,66	–
ППН.8.30/50-302У	–	1,24	2,1
Болт для крепежа долот			
ППН.8.30/50-308	4,4	–	–
ППН.8.30/50-308У	2,6	–	1,7...1,26
Болт для крепежа груди отвала			
ППН.8.30/50-306	0,7	–	–
ППН.8.30/50-306У	0,4	–	1,75
Болт для крепежа полевой доски			
ППН.8.30/50-307	0,1	–	–
ППН.8.30/50-307У	0,05	–	2,0

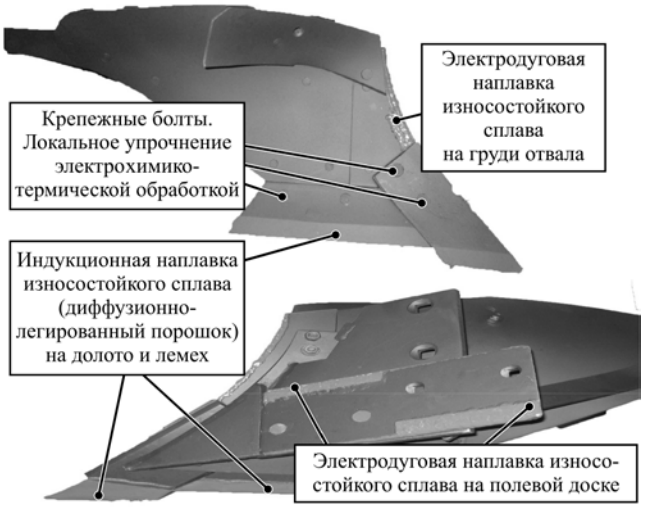


Рис. 7. Корпус плуга Минского завода шестерен с упрочненными быстроизнашиваемыми деталями

Заключение

Для интенсификации почвообработки требуется дальнейшее повышение долговечности почвообрабатывающих агрегатов. Этот обусловливает необходимость перехода от упрочнения отдельных деталей к повышению долговечности всего узла.

Создан, теоретически обоснован и практически реализован в промышленности концептуальный подход, позволяющий повысить долговечность корпуса плуга за счет комплексного упрочнения всех быстроизнашиваемых деталей узла. Эффективность рассмотренного подхода обусловлена разработкой сплавов и упрочняющих технологий, обеспечивающих сопоставимый с известными уровень эксплуатационных свойств, но имеющих значительно меньшую стоимость за счет использования чугунной стружки и энергосберегающих режимов химико-термической обработки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Восстановление** деталей машин: справочник / Ф.И. Пантелеенко, В.П. Лялякин, В.П. Иванов, В.М. Константинов; под ред. В.П. Иванова. М.: Машиностроение, 2003. 672 с.

2. **Износ** и коррозия сельскохозяйственных машин / М.М. Севернев, Н.Н. Подлекарев, В.Ш. Сохадзе, В.О. Китиков; под ред. М.М. Севернева. Минск: Белорус. Навук, 2011. 333 с.

3. **Ткачев В.Н.** Работоспособность деталей машин в условиях абразивного изнашивания. М.: Машиностроение, 1995. 335 с.

4. **Бернштейн Д.Б., Лискин И.В.** Лемехи плугов. Анализ конструкций, условий изнашивания и применяемых материалов: Обзорн. информ. М.: ЦНИИТЭИтракторосельхозмаш, 1992. 36 с.

5. **Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И., Штемпель О.П.** Синтез наплавочных порошков диффузионным легированием // Ремонт, восстановление, модернизация. 2002. № 5. С. 15–18.

6. **Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И., Жабуренок С.Н.** Повышение износостойкости при упрочнении плужных лемехов диффузионно-легированной чугунной стружкой // Ремонт, восстановление, модернизация. 2003. № 5. С. 17–20.

7. **Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И.** Ресурсоэнергосберегающий потенциал применения диффузионно-легированных сплавов в реновационных технологиях // Тяжелое машиностроение. 2004. № 2. С. 21–27.

8. **Константинов В.М., Ткаченко Г.А.** Упрочнение быстроизнашиваемых деталей почвообрабатывающих плугов нитроцементацией с локальным циклическим индукционным нагревом // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 2. С. 44–50.

9. **Пантелеенко Ф.И.** Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них. Минск: УП «Технопринт», 2001. 300 с.

10. **Produkte** [Electronic resource] / Rabe Agrarsysteme GmbH & Co. KG. Mode access: http://www.rabe-agrarsysteme.com.

11. **Produkte** [Electronic resource]: The Agro Vision Company / Lemken. Mode access: http://www.lemken.com.

12. **Productos** de Bellota [Electronic resource] / Bellota. Mode access: http://www.cofelam.com.

13. **Жабуренок С.Н.** Повышение долговечности плужных лемехов наплавкой диффузионно-легированными сплавами из чугунной стружки и последующей термической обработкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / Полоцкий гос. ун-т. Новополоцк, 2004. 24 с.

14. **Ткаченко Г.А.** Структурообразование диффузионных слоев и сердцевины деталей из конструкционных сталей циклической термической и химико-термической обработкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / БНТУ. Минск, 2011. 24 с.

15. **Бетеня Г.Ф., Кривцов А.В., Литовчик Д.П.** Анализ сравнительных эксплуатационных испытаний долот тракторных плугов // Агропанорама. 2005. № 1. С. 9–12.

УДК 621.793.72

В.А. Лебедев, С.А. Лой, Г.В. Ермолаев, М.В. Матвиенко
(Институт электросварки им. Е.О. Патона, Украина; Национальный университет кораблестроения, г. Николаев, Украина)
E-mail: lebedevvladimir@ukr.net

Напряженное состояние напыленного покрытия при испытаниях на отрыв

С использованием компьютерного моделирования выполнен анализ напряженного состояния при механических испытаниях образца с напыленным покрытием. Установлена зависимость максимальных напряжений в образце от его жесткости и относительной толщины напыленного слоя.
Ключевые слова: *покрытие, прочность сцепления, напряженное состояние.*

The method of computer simulation is execute the analysis of the tense state at the mechanical tests of standard with sprayed coating. Dependence of maximal tensions in coating from his inflexibility and relative thickness is set.
Keywords: *coating, bonding strength, tense state.*

Постановка проблемы

Для повышения работоспособности и долговечности деталей газовых турбин широко используются специальные защитные покрытия [1–6]. Эти покрытия должны обладать достаточными пластичностью и прочностью и не растрескиваться под действием механических и термических нагрузок. На сопротивление покрытия разрушению большое влияние оказывает как прочность напыляемого материала, так и прочность его сцепления с подложкой.

Для оценки прочности сцепления покрытия с подложкой используют специальные образцы с нанесенным покрытием [7]. Одним из наиболее распространенных методов оценки является метод вытягивания штифта. Недостатком этого метода является концентрация напряжений в точке сопряжения штифта и втулки (основы), приводящая к разрушению напыленного слоя. Поэтому качественным критерием прочности при этом испытании служит характер разрушения – отделением покрытия от нагружаемого штока или вырывом части покрытия вместе со штоком. К сожалению, при этом не

определяют количественных характеристик ни прочности сцепления напыленного слоя, ни его материала. Это затрудняет обобщение результатов многочисленных экспериментов, проводимых на образцах из различных материалов подложек и покрытий.

В публикациях, посвященных испытаниям образцов с напыленными покрытиями [8], как правило, рассматривается влияние технологических факторов на характер разрушения образцов и практически отсутствуют данные об их напряженном состоянии в процессе испытания, поэтому данная работа, посвященная изучению напряженного состояния лабораторного образца при испытании, актуальна.

Цель работы

Целью работы является исследование напряженного состояния при испытаниях методом вытягивания штока образцов с напыленными покрытиями и установление количественных зависимостей уровня напряжений в них от толщины покрытия и свойств напыленного материала.

Проведение исследований и их результаты

Исследования выполнялись методом компьютерного моделирования на базе метода конечных элементов (КЭ) с использованием программного комплекса ANSYS. Исследовали образцы типа втулки со штоком с нанесенным на их верхнюю поверхность покрытием, которые используются при испытаниях на прочность [7]. Решалась осесимметричная упругая задача. Общий вид узла, физическая и конечно-элементная модели исследованной области показаны на рис. 1. Варьировались толщина и модуль упругости материала покрытия (таблица). Модуль упругости образца для испытаний (втулки и штифта) принимался при этом постоянным, равным $2 \cdot 10^5$ МПа. Коэффициенты Пуассона для всех материалов подложек и покрытий принимались равными 0,3.

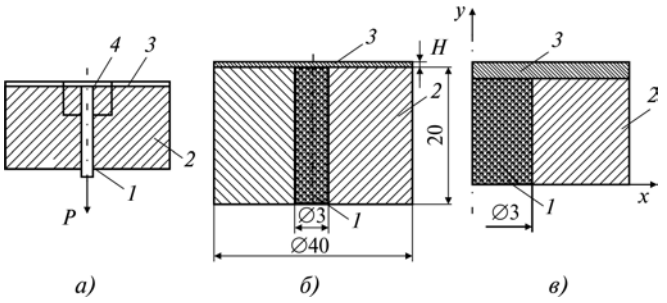


Рис. 1. Образец для испытаний прочности сцепления напыленного слоя (*а*), физическая (*б*) и конечно-элементная (*в*) модели исследуемой области:

1 – шток; *2* – втулка; *3* – напыленный слой; *4* – моделируемая область

Исследованные варианты моделей

Номер варианта	Толщина напыленного слоя, мм	Модуль упругости напыленного слоя, 10^5 МПа	Максимальные растягивающие напряжения в напыленном слое, МПа		
			радиальные	осевые	касательные
1	0,3	1	12	51	94
2	0,3	2	14	60	79
3	0,3	3	18	62	71
4	0,4	1	11	49	83
5	0,4	2	13	54	68
6	0,4	3	17	52	60
7	0,5	1	11	45	76
8	0,5	2	13	49	61
9	0,5	3	16	50	53
10	1,0	2	13	37	41

Узлы нагружались приложением к штоку растягивающей нагрузки *P*, создающей в нем напряжения 20 МПа.

Анализ полей напряжений показал, что характер распределения напряжений практически не зависит от жесткости материала покрытия и его толщины, изменяется только уровень напряжений. Наиболее загруженный участок (точка концентрации напряжений) располагается вблизи точки сопряжения штока, втулки и покрытия (рис. 2, см. с. 3 обложки).

Радиальные и окружные напряжения достигают большой величины на верхней внешней поверхности напыленного слоя, но они в пределах диаметра штока – сжимающие.

Анализ эпюр распределения напряжений вдоль границы раздела материалов напыленного слоя и подложки (рис. 3) показал, что их характер при изменении жесткости в довольно широких пределах (в 3 раза) изменяется мало.

В наибольшей степени изменение заметно для радиальных напряжений. С увеличением жесткости в 3 раза уровень максимальных радиальных напряжений растяжения на участке штока увеличивается до 1,5 раза (рис. 3, *а* и таблица), приближаясь к уровню приложенных к штоку в осевом направлении (20 МПа). По мере удаления от точки максимума напряжения уменьшаются до нуля тем быстрее, чем меньше жесткость материала напыленного слоя. При дальнейшем удалении они изменяют знак и снова увеличиваются. Аналогично изменяются и окружные напряжения.

Таким образом, в непосредственной близости от точки сопряжения шток–втулка создаются благоприятные условия для образования трещины (разрушения) в напыленном слое. При этом вероятность разрушения увеличивается с увеличением его жесткости.

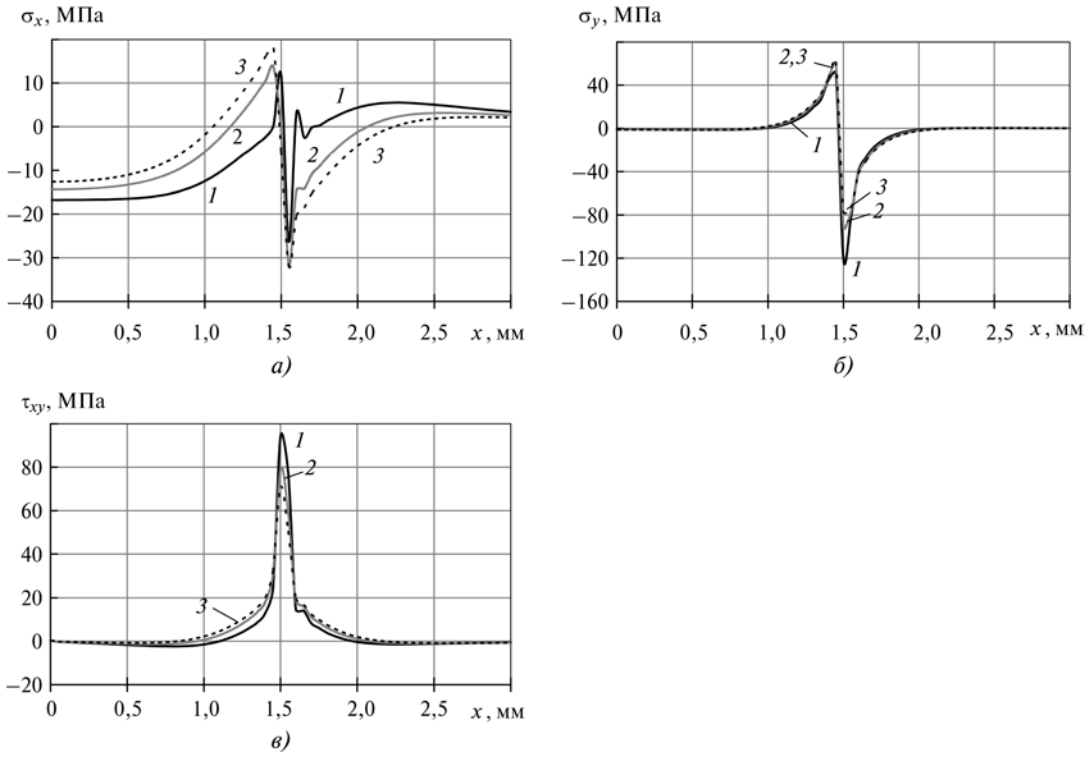


Рис. 3. Эпюры радиальных (*а*), осевых (*б*) и касательных (*в*) напряжений вдоль границы раздела напыленного слоя и подложки:
1...3 — варианты 1, 2 и 3 соответственно

Эпюры осевых и касательных напряжений (рис. 3, *б*, *г*) при изменении жесткости напыленного слоя практически не изменяются. Изменяется только уровень максимума, в наименьшей мере осевых напряжений (10...20 %) и в несколько большей степени касательных (25...35 %). При этом уровни максимальных осевых (50..60 МПа) и касательных (55...90 МПа) напряжений в значительной мере превышают уровень приложенных к штоку (20 МПа). С увеличением жесткости напыленного слоя максимумы этих напряжений уменьшаются.

По толщине все напряжения быстро уменьшаются по мере удаления от границы раздела. Радиальные и окружные растягивающие напряжения, уменьшаясь, уже на небольшом расстоянии от поверхности раздела достигают нуля и изменяют знак на обратный.

Большие растягивающие напряжения возникают на поверхности напыленного слоя в радиальном направлении (см. рис. 2, *а*), но они сосредоточены за пределами диаметра штока, увеличиваясь от нуля до 25... 40 МПа. При этом их уровень увеличивается с ростом жесткости напыленного слоя.

Таким образом, наиболее загруженная зона, а следовательно, и зона наиболее вероятного зарождения разрушения напыленного слоя расположены вблизи точки соединения шток–втулка у поверхности раздела напыленного слоя и подложки. Здесь наибольшие напряжения отрыва увеличиваются с увеличением жесткости напыленного слоя от 50 до 60 МПа, т. е. в 2,5...3 раза превышают напряжения от нагрузки на штоке (20 МПа).

В этой же зоне максимальные касательные напряжения с увеличением жесткости уменьшаются с 90 до 70 МПа, значительно превышая напряжения от нагрузки на штоке.

То есть при испытании таких образцов с тонким напыленным слоем разрушение отрывом возможно только при очень малой силе сцепления (прочности на отрыв) или при большой прочности напыленного слоя на срез. При этом с ростом жесткости материала напыленного слоя увеличивается вероятность разрушения отрывом штока от напыленного слоя и уменьшается вероятность разрушения вырывом штока вместе с напыленным слоем.

Сравнение напряжений в моделях с разными толщинами напыленного слоя показало, что характер распределения всех напряжений при изменении толщины слоя от 0,3 до 1 мм сохраняется при всех исследованных жесткостях его материала. При этом уровень максимальных радиальных (рис. 4, *а* и табл.) и окружных напряжений растяжения при увеличении толщины почти не изменяется, оставаясь на уровне 13 МПа для радиальных и 16...19 МПа для окружных. За пределами точки максимума эпюра с увеличением толщины становится более пологой, в результате напряжения растяжения растут, а сжатия уменьшаются, переходя в растягивающие напряжения. Таким обра-

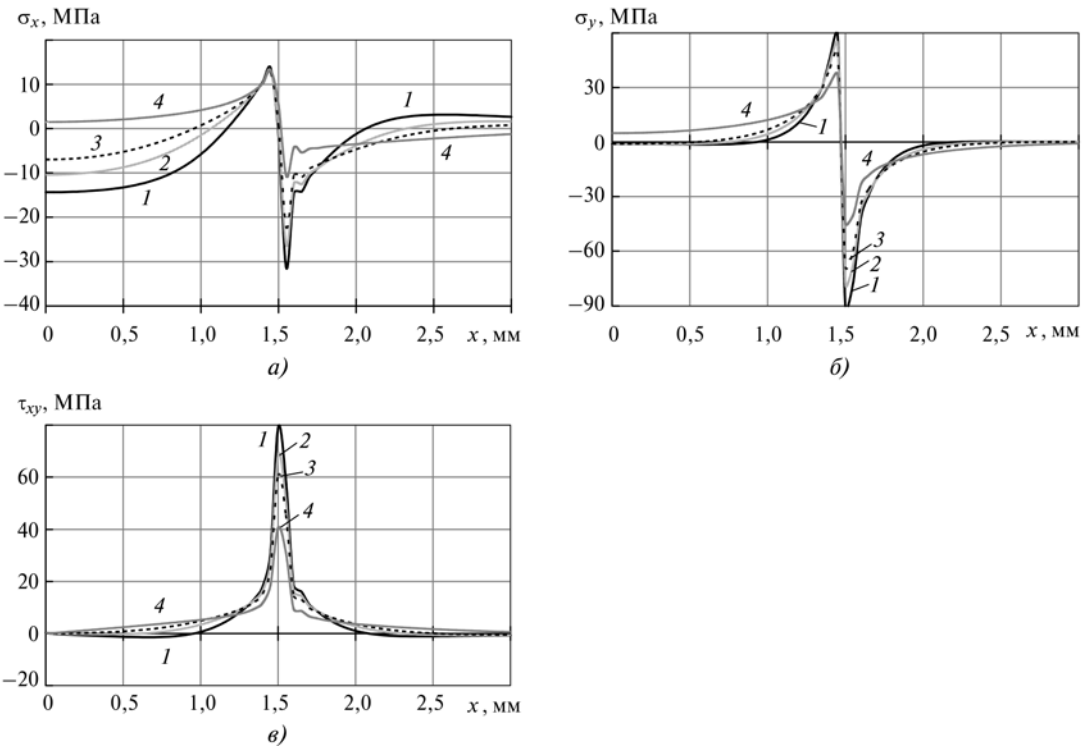


Рис. 4. Эпюры радиальных (*а*), осевых (*б*) и касательных (*в*) напряжений вдоль границы раздела напыленного слоя и подложки: *1...4* — варианты 2, 5, 8 и 10 соответственно

зом, степень концентрации радиальных и окружных напряжений вдоль границы раздела с ростом толщины уменьшается.

Уровень максимальных осевых напряжений растяжения (рис. 4, *б* и табл.) с увеличением толщины уменьшается с 59 (0,3 мм) до 37 МПа (1,0 мм). За пределами точки максимальных напряжений они практически не изменяются. То есть степень концентрации осевых напряжений растяжения вдоль границы раздела с ростом толщины также уменьшается.

Уровень максимальных касательных напряжений (рис. 4, *в* и табл.) с увеличением толщины уменьшается с 79 (0,3 мм) до 40 МПа (1,0 мм), т. е. в 2 раза. За пределами точки концентрации они изменяются в меньшей степени и в сторону увеличения. То есть степень концентрации и этих напряжений вдоль границы раздела с увеличением толщины также уменьшается.

По толщине все напряжения по мере удаления от границы раздела быстро уменьшаются. При этом радиальные и окружные растягивающие напряжения переходят в сжимающие, продолжают нарастать на узком участке шириной около 0,5 мм, а затем практически стабилизируются. Осевые напряжения уменьшаются до нуля, тем быстрее, чем меньше толщина напыленного слоя. Касательные напряжения уменьшаются вплоть до верхней поверхности напыленного слоя.

Выводы

1. При испытании на прочность напыленного слоя наиболее загруженная зона, а следовательно, и зона наиболее вероятного зарождения разрушения расположены вблизи точки соединения шток–втулка у поверхности раздела напыленного слоя и подложки.

2. Наибольшие напряжения отрыва увеличиваются с увеличением жесткости напыленного слоя от 50 до 60 МПа, т. е. в 2,5...3 раза превышают напряжения от нагрузки на штоке (20 МПа).

3. Максимальные касательные напряжения уменьшаются с увеличением жесткости с 90 до 70 МПа, значительно превышая напряжения от нагрузки на штоке.

4. При испытании образцов с тонким напыленным слоем разрушение отрывом возможно только при очень малой силе сцепления (прочности на отрыв) и большой прочности напыленного слоя на срез.

5. С увеличением жесткости материала напыленного слоя увеличивается вероятность разрушения отрывом штока от напыленного слоя и уменьшается вероятность разрушения вырывом штока вместе с напыленным слоем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Мовчан Б.А., Малашенко Н.С.** Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. Киев: Наук. думка, 1983. 231 с.

2. **Гецов Л.Б.** Детали газовых турбин. Л.: Машиностроение, 1982. 296 с.

3. **Коломыцев П.Т.** Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов. М.: Металлургия, 1991. 273 с.

4. **Буров Н.В., Валуев В.П., Кузнецов В.Г. и др.** Повышение надежности турбинных лопаток методом вакуумно-дугового нанесения покрытий // Сварочное производство. 1995. № 5. С. 13–16.

5. **Лой С.А., Дубовой А.Н.** Плазменное напыление защитных покрытий на детали горячего тракта судовых турбин // Збірник наукових праць УДМТУ. Миколаів, УДМТУ, 1999. № 6 (366). С. 105–109.

6. **Пугачева Н.Б., Мазаева Е.С.** Защитные свойства высокотемпературных комбинированных покрытий // Физика и химия обработки металлов. 2001. № 4. С. 22–27.

7. **Лунев В.М., Немешкало О.В.** Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения // Физическая инженерия поверхности. 2010. Т. 8. № 1. С. 64–71.

8. **Браиловский Г.Э., Ляшенко Б.А., Цигулев О.В. и др.** Разрушение теплозащитных покрытий различной конструкции и толщины // Проблемы прочности. 1990. № 3. С. 96–102.

9. **Лепешкин А.Р., Бычков Н.Г., Ваганов П.А.** Новая методика расчета напряженного состояния теплозащитных керамических покрытий столбчатой структуры в поле действия центробежных сил // Вестник двигателестроения. 2013. № 2. С. 240–244.

10. **Долгов Н.А.** Метод определения упругости газотермических покрытий // Порошковая металлургия. 2004. № 7/8. С. 110–114.

11. **Долгов Н.А.** Влияние модуля упругости покрытия на работоспособность системы основа–покрытие // Проблемы прочности. 2002. № 2. С. 66–72.

12. **Захаров С.В., Серенко А.Н., Роянов В.А.** Прочность сцепления покрытий при газотермическом напылении // Сварочное производство. 2002. № 3. С. 20–25.

Уважаемые читатели!

Продолжается подписка
на научно-технический и производственный журнал
«УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ»

Подписные индексы по каталогам:
«Роспечать» – **85159**,
«Пресса России» – **39269**,
«Почта России» – **60252**.

Подписку на журнал можно оформить с любого номера в любом отделении связи или непосредственно в издательстве по адресу:

Россия, 107076, Москва, Стромынский пер., д. 4,
ООО «Издательство Машиностроение»
Тел.: (499) 269-66-00 (отдел реализации), (499) 268-47-19 (редакция);
e-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

УДК 621.785.532

В.А. Александров
(Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ))
E-mail: met.madi@mail.ru

Получение многослойных модифицированных покрытий на поверхности стальных изделий для повышения эксплуатационных характеристик*

Исследованы возможности получения на высоколегированных сталях (40Х13, 30Х13, 20Х13, 12Х13 15Х16Н2АМ, 25Х18Н8В2, 45Х14Н14В2М) модифицированных износостойких покрытий на основе нитридов легирующих элементов для повышения эксплуатационных характеристик деталей спортивных автомобилей, работающих в условиях высоких контактных нагрузок, трения и износа. Разработаны оборудование и технологии, обеспечивающие получение новых высоких эксплуатационных свойств поверхностей обрабатываемых материалов. Результаты проверены и подтверждены в реальной продукции, а также ее испытаниями.

Ключевые слова: *многослойные модифицированные покрытия, азотирование, трение, износостойкость, микротведость, коэффициент трения, нагрузочная способность.*

The possibilities for obtaining on the high-alloy steels of the modified wear-resistant coatings based on nitrides of alloying elements in order to improve the performance of a sports car parts, operating under high contact loads, friction and wear, were investigated. The equipment and technology that provide obtaining of new high operational properties of the surfaces of materials were developed. The results were tested and validated in real products, and also during experimental tests.

Keywords: *multilayer modified coatings, nitriding, friction, wear resistance, microhardness, coefficient of friction, load-carrying capacity.*

Введение

Стальные детали, использующиеся при изготовлении спортивных автомобилей, сконструированных студенческой группой «МАДИ – спорт», подвергаются повышенному гидроабразивному износу и коррозии в агрессивной окружающей атмосфере. Атмосфера, в которой эксплуатируется данный тип автомобилей, кроме повышенного количества паров воды, песка и пыли содержит выхлопные газы неполного сгорания топлива других спортивных автомобилей, участвующих в соревнованиях. Так как спортивный автомобиль должен обладать малым весом, его детали, такие как оси, винты, пальцы, вилки, гильзы, фиксаторы, рулевая рейка, и т. п., не защищаются от окружающей атмосферы, и поэтому изготовляются, как правило, из высоколегированных сталей 40Х13, 30Х13, 20Х13, 12Х13, 15Х16Н2АМ, 25Х18Н8В2, 45Х14Н14В2М. Обладая высокой коррозионной стойкостью, эти стали имеют пониженную износоустойчивость.

Проблема повышения устойчивости деталей спортивного автомобиля из легированных сталей в условиях износа, коррозии и термического воздействия может быть решена путем нанесения композиционного нитридного покрытия методами химико-термической обработки (ХТО).

Методика исследований

Исследовали образцы и изделия из сталей 08Ю, 40Х, 40Х13, 30Х13, 20Х13, 12Х13, 15Х16Н2АМ, 25Х18Н8В2, 45Х14Н14В2М.

ХТО проводили в следующей последовательности:

1) нанесение на поверхность стали наноструктурированного катализатора (оксида меди) путем фиксации на ее поверхности наночастиц меди;

2) выдержка изделий при температуре 580...590 °С в проточной атмосфере смеси аммиака, диоксида углерода и паров воды. При этом металлическая медь окис-

* Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития ФГБОУ МАДИ на период с 2012 по 2016 г.

ляется до оксида CuO, который далее работает как катализатор диссоциации аммиака;

3) азотирование в атмосфере аммиака при температуре 580...590 °С для насыщения поверхностного слоя азотом с образованием нитридов легирующих элементов.

В процессе азотирования на поверхности изделия аммиак распадается на ионы азота и атомарный водород. Водород, в свою очередь, при температуре азотирования восстанавливает оксид меди по реакции

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

На поверхности изделия вновь образуется чистая медь, поэтому стадии 2 и 3 чередуются до тех пор, пока не будет достигнута заданная толщина диффузионного слоя. При достижении заданной толщины слоя проводятся охлаждение в атмосфере аммиака и выгрузка готовых изделий из печи.

Для реализации процесса в автоматизированном режиме разработано и введено в эксплуатацию оборудование и программное обеспечение.

После проведения обработки исследовали структуру поверхностного слоя образцов, его фазовый состав, определяли толщину слоя, его микротвердость и износостойкость. Металлографические исследования микроструктуры проводили с помощью микроскопа AXIOVERT 25CA (Karl Zeiss Jena). Распределение твердости по толщине слоя и определение его эффективной толщины проводились на поперечных отполированных микрошлифах с помощью твердомера AFFRI (INDUNO OLONA VARESE, Италия) с нагрузкой 1 Н в соответствии с ГОСТ 2999–89. Тонкие исследования наноструктуры выполнялись с помощью мультимикроскопа СММ-2000 («Протон», РФ). Сканирование производилось мягкими кантелеверами для контактной моды марки MSCT (Veeco, США), наиболее длинной консолью самой малой жесткости, с условным нажимом в 20 ед., со скоростью сканирования около 4 нм/с. Для исследования наноструктур также применялся электронный сканирующий микроскоп Hitachi S-800 (Япония). Фазовый состав определялся с помощью рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-3 (РФ). Определение износостойкости в условиях трения с ограниченной подачей смазочных материалов проводилось по схеме «вкладыш – диск» на машине трения СМЦ-2 при скоростях скольжения 0,25...1,05 м/с. Износостойкость в условиях трения без смазки изучалась на установке, воспроизводящей схему трения при возвратно-поступательном движении прямоугольного образца по неподвижно закрепленной стальной пластине. Скорость скольжения при этом изменялась от 0,1 до 0,45 м/с, нагрузка составляла 10 Н.

Испытания проводились при комнатной температуре. Определение момента трения (коэффициента трения) при разных нагрузках проводилось методом ступенчатых нагружений (через 50 Н). Износ образцов определялся методом искусственных баз, заключающимся в том, что перед испытаниями на покрытие наносили отпечатки алмазной пирамидой (на твердомере Виккерса) и измеряли диагональ этих отпечатков до и после испытаний.

Результаты исследований и их обсуждение

Азотирование как диффузионный процесс получения нитридных соединений на стальных изделиях известен достаточно давно [1]. Наличие таких соединений на поверхности деталей придает изделиям высокую стойкость против коррозии, износостойкость, устойчивость к тепловым ударам. Как правило, применение элементов с композиционными нитридными покрытиями в машинах и механизмах позволяет на 40...60 % снизить момент трения и на 50...70 % облегчить конструкцию при значительном повышении работоспособности и надежности узлов за счет высоких твердости (до 73 HRC) и долговечности (> 20 тыс. часов). Во многих случаях они могут работать без традиционных смазочных материалов. С другой стороны, сам диффузионный процесс получения нитридных слоев необходимой толщины достаточно длителен. Процесс ускоряется при нанесении на поверхность стальных изделий частиц оксида меди, причем каталитическая активность этого оксида увеличивается с уменьшением размера частиц [2, 3]. Поэтому особенно высокую каталитическую активность следует ожидать от наноразмерных частиц катализатора. Особенностью наноструктурированных каталитических систем является их высокая эффективность, которая связана с огромной удельной поверхностью нанодисперсных материалов. От размера наночастиц катализатора может зависеть его селективность и даже способность влиять на скорость реакций [4]. Поэтому контроль размера наночастиц в процессе их формирования является одной из центральных задач при создании наноструктурированных каталитических систем.

На первом этапе в данной работе мы попытались подойти к решению задачи создания наноструктурированного катализатора азотирования стали путем фиксации на ее поверхности наночастиц меди как прекурсора катализатора (оксида меди). Получить металлическую медь на поверхности стали достаточно легко. Для этого можно воспользоваться способностью железа восстанавливать ионы меди, т. е. следует просто опустить стальное изделие в раствор соли меди, например ее сульфата. Однако чтобы медь оседала на поверхности стального изделия в виде наночастиц, следовало найти эффективный способ ограничения размера частиц меди в процессе их формирования.

При синтезе золей металлов одним из путей реализации такого контроля является использование полимерных протекторов, макромолекулы которых способны взаимодействовать с поверхностью наночастиц новой фазы, формирующейся в растворе подходящего полимера. В результате такого взаимодействия на поверхности наночастиц образуется макромолекулярный экран, и рост частицы прекращается. Продуктом реакции является комплекс наночастиц и полимерного протектора [5]. Теория синтеза подобных золей, опирающаяся на представления о кооперативном характере нековалентных взаимодействий макромолекул с поверхностью наночастиц, дает возможность эффективного контроля размерных характеристик наночастиц в процессах синтеза золей [6]. Мы предположили, что аналогичный способ ограничения размеров наночастиц металла может быть применим не только при формировании свободных металлических наночастиц, но и при их образовании на поверхности металла-восстановителя. Для проверки этого предположения были сопоставлены структурные характеристики продуктов восстановления ионов меди на поверхности стали в отсутствие и в присутствии полимерного протектора, а также каталитическая активность оксида меди, полученного окислением частиц меди в соответствующих продуктах в процессах азотирования стали.

В качестве полимерного протектора использовали поливинилпирролидон (ПВП). Из литературы известно, что макромолекулы этого полимера эффективно экранируют наночастицы меди, образующиеся при восстановлении ионов Cu^{+2} боргидридом натрия и другими соединениями гидрида бора в водных растворах. Продукты восстановления представляют собой золи нанокомпозита, включающего полимер и наночастицы нульвалентной меди со средним диаметром практически сферических частиц от 4 до 7...10 нм (в зависимости от условий восстановления) и с узким распределением по размерам [7].

В экспериментах по нанесению прекурсора катализатора использовали низколегированную сталь марки 08Ю (ГОСТ 4543–81), пятиводный сульфат меди квалификации х.ч. (Реахим, РФ), ПВП с молекулярной массой 58 000 (Acros Organics, США) и дважды дистиллированную воду.

Для структурных исследований образцы получали следующим образом. Стальные пластинки размером 10 × 8 × 2 мм, предварительно обезжиренные промывкой в ацетоне, погружали в реакционную среду на 1 мин при температуре 20 °С. Концентрация ионов меди составляла 0,01...0,02 моль/л (образцы № 2 и № 3 соответственно), концентрация ПВП составляла 0,02 осново-моль/л, объем растворов 50 мл. Контрольный образец № 1 погружали в воду. Восстановление в присутствии полимера приводит к образованию на поверхности стали

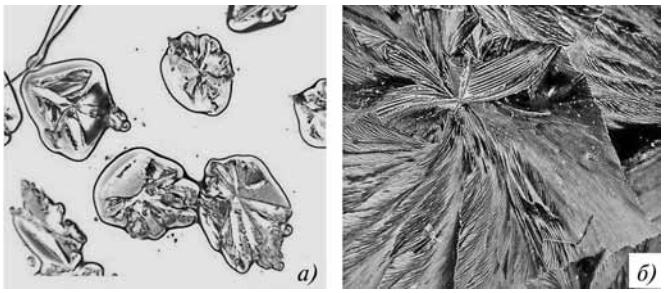


Рис. 1. Внешний вид поверхности деталей, покрытых медью: *а* – в присутствии полимера; *б* – без полимера (× 5000)

покрытия красно-коричневого цвета. Без полимера образуется покрытие красного цвета с синеватым отливом. Внешний вид покрытий показан на рис. 1.

Исследование показало, что при восстановлении ионов меди в присутствии полимера на поверхности стали образуются частицы с размерами от 50 нм. Это не просто наночастицы меди, а частицы нанокомпозита, включающего наночастицы меди и полимер, экранирующий поверхность наночастиц.

Для изучения полученных модифицированных слоев три образца были подвергнуты отжигу при температуре 590 °С в течение 120 мин. Причем первый образец не был покрыт медью, второй покрывался медью без присутствия полимера, а третий образец покрывался медью в присутствии полимера. Отжиг проводили в проточной атмосфере смеси аммиака, диоксида углерода и паров воды. Процентное содержание компонентов этой смеси задавалось и поддерживалось по методу, описанному в работе [8].

В процессе отжига металлическая медь окисляется до оксида CuO, который далее работает как катализатор диссоциации аммиака. В результате диссоциации на поверхности оксида образуются ионы азота и водород. Водород восстанавливает оксид меди до металлической меди, которая вновь окисляется до оксида, и т. д. Концентрация адсорбированного азота на поверхности повышается, что приводит к увеличению скорости его диффузии в глубь стали. Активность катализатора определяет толщину модифицированного слоя, формирующегося за определенное время. Микроструктуру этих слоев изучали методом металлографического анализа. Он заключался в изготовлении микрошлифов с последующим травлением и фотосъемкой. При изготовлении шлифов образцы закрепляли в специальные оправки с прокладками из медной фольги, после чего шлифы первоначально обрабатывали на наждачном камне, шлифовали на бумажных шкурках с последовательно уменьшающейся зернистостью, затем полировали на алмазных эмульсиях, наносимых на сукно, и окончательно полировали на тонком сукне с водой. Полирование осуществляли с помощью шлифовально-полировального станка. Такая методика приготовления шлифов позволяет

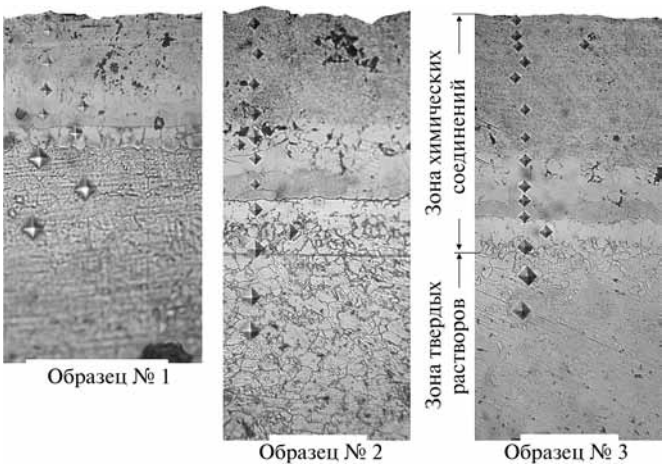


Рис. 2. Микроструктуры поверхностных слоев модифицированной стали 08Ю

полностью сохранить зону химических соединений, предотвращает скалывание слоя и исключает «завал» поверхности в зоне контакта обрабатываемой поверхности с абразивным материалом.

На рис. 2 представлены микроструктуры приповерхностных слоев образцов. Под слоем химических соединений находится слой твердых растворов азота, углерода и кислорода, далее идет основа – сталь 08Ю. Видно, что толщина слоев химических соединений для образца № 1 составляет 39 мкм, для образцов № 2 и № 3 – 57 и 72 мкм соответственно. Иными словами, нанесение на поверхность стали медь-полимерного нанокомпозита приводит к увеличению толщины модифицированного слоя, причем повышение концентрации меди в исходном растворе приводит к увеличению этой толщины.

Из изложенного следует, что макромолекулярные протекторы могут эффективно использоваться для получения металл-полимерных нанокомпозитов путем прямого восстановления ионов металла на поверхности более активного металла. Такой принцип получения нанокомпозитных покрытий на металлических поверхностях может оказаться перспективным при создании функциональных наноструктурированных систем, в том числе нанокатализаторов.

Нанесение аналогичных медных покрытий на высокохромистые стали (40Х13, 30Х13, 20Х13, 12Х13, 15Х16Н2АМ, 25Х18Н8В2, 45Х14Н14В2М) вызвало определенные затруднения, поэтому медные покрытия наносили гальваническим способом из тех же растворов.

В качестве примера на рис. 3 представлены изделия из стали 15Х16Н2АМ с медным покрытием и без него.

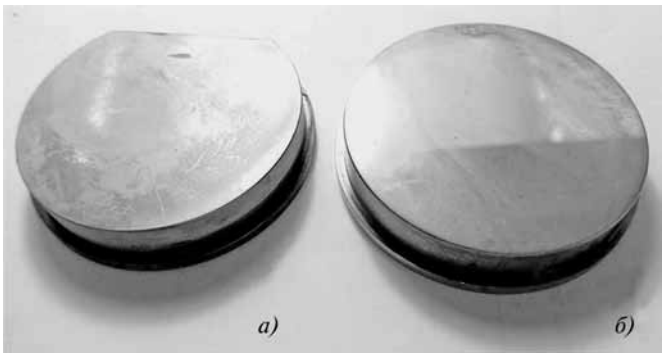


Рис. 3. Внешний вид изделий из стали 15Х16Н2АМ:
а – без покрытия медью; *б* – с медным покрытием

После азотирования при $T = 595$ °С в течение 6 ч в атмосфере смеси аммиака, диоксида углерода и паров воды на изделиях получен упрочненный слой толщиной 200 мкм. Микроструктура и распределение твердости этого покрытия представлены на рис. 4 и 5.

Триботехнические испытания проводили в условиях ограниченной подачи смазочных материалов (СМ) и без СМ. Поскольку износ покрытий в периоды пуска и остановки имеет меньшие значения, чем в процессе непрерывного скольжения, то критерием износостойкости был выбран линейный износ образцов за определенный период непрерывных испытаний. Оценка износостойкости покрытий показала существенное влияние на этот параметр неоднородности структуры. Исследования показали, что триботехнические свойства покрытий и микротвердость взаимосвязаны между собой (рис. 6).

Для сравнительной оценки износостойкости модифицированных слоев были испытаны образцы из стали 15Х16Н2АМ, прошедшие стандартную термообработку. Интенсивность изнашивания образцов при трении без смазки составила $(3{,}2...4{,}0) \cdot 10^{-7}$, что более чем в 2 раза превышает интенсивность изнашивания модифицированного слоя.

По аналогичной технологии были обработаны образцы из сталей 40Х13, 30Х13, 20Х13, 12Х13, 25Х18Н8В2, 45Х14Н14В2М. На рис. 7...9 в качестве примеров представлены структуры образцов из сталей 20Х13, 25Х18Н8В2 и 45Х14Н14В2М после модифицирования.

Рис. 4. Структура модифицированной стали 15Х16Н2АМ (× 250)

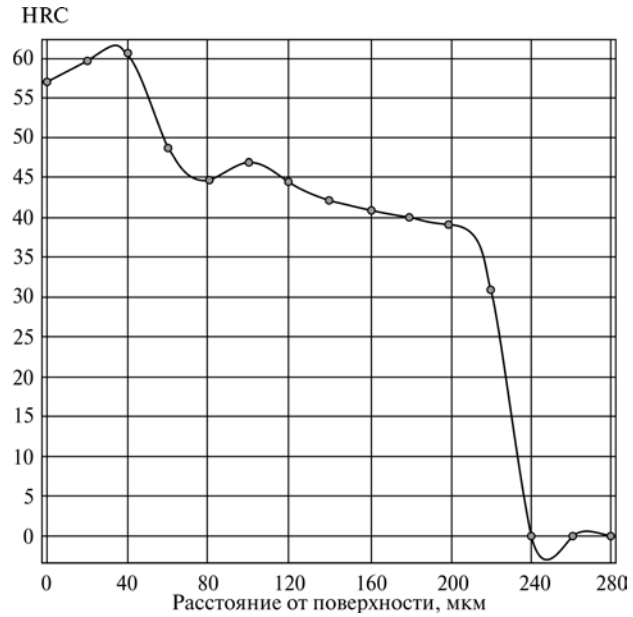


Рис. 5. Распределение твердости по толщине упрочненного слоя стали 15Х16Н2АМ

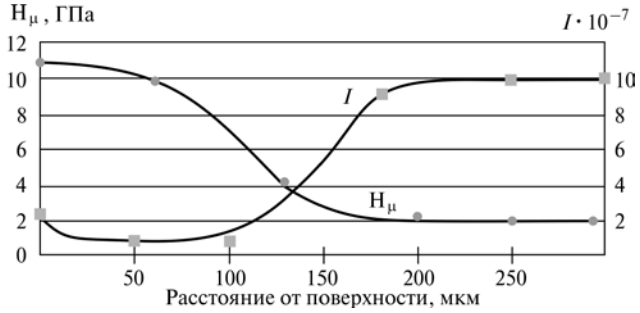


Рис. 6. Изменение микротвердости $H_μ$ и износостойкости I по толщине модифицированного слоя стали 15Х16Н2АМ

Рис. 7. Структура модифицированного слоя на стали 25Х18Н8В2 (× 500)

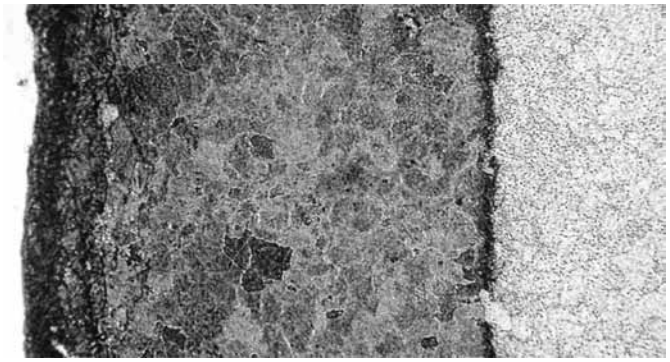


Рис. 8. Структура модифицированного слоя на стали 45Х14Н14В2М (× 500)

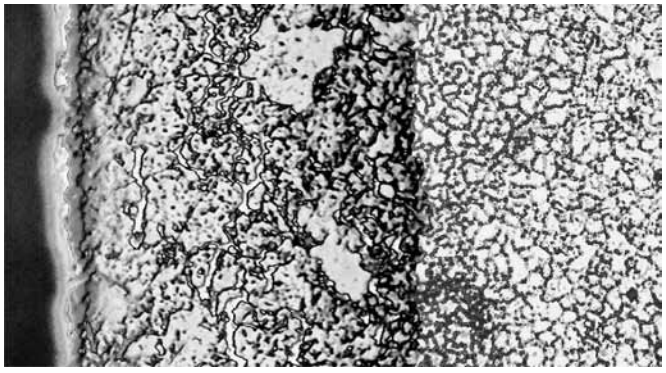


Рис. 9. Структура модифицированного слоя на стали 20Х13 (× 500)

Обработанные по предлагаемой технологии модифицирования образцы хромистых сталей прошли лабораторные испытания на прочность, износостойкость и стойкость к электрохимической и газовой коррозии. Испытания показали, что характеристики сталей с покрытиями существенно превосходят показатели необработанных сталей, а также сталей, упрочненных традиционными методами ХТО.

Твердость поверхностных слоев, модифицированных по предлагаемой технологии, составляет 14... 17 ГПа в зависимости от состава стали, что в 4,7... 5,3 раза выше, чем твердость стали без обработки, и в 1,4...3 раза выше твердости диффузионных слоев, полученных традиционными методами ХТО, такими как азотирование или оксиазотирование (таблица).

Сравнение твердости диффузионных слоев сталей после различных видов обработки

Марка стали	Твердость образцов, ГПа			
	Без обработки	Азотирование	Оксиазотирование	Предлагаемая технология
45Х14Н14В2М	3,0	6,9	6,3	16,5
15Х16Н2АМ		7,8	7,1	17,0
12Х13		8,8	8,1	14,0
20Х13				14,7
25Х18Н8В2				15,4

Износостойкость хромистой стали после обработки повышается более чем в 2 раза, а коррозионная стойкость в воде, содержащей 4%-й раствор NaCl, – более чем в 2 раза. Натурные испытания рулевой рейки спортивного автомобиля, изготовленной из стали 20Х13 и обработанной по предлагаемой технологии, показали, что ресурс работы при доминирующем воздействии ударных и фрикционных нагрузок увеличился в 7,5 раза.

Выводы

1. Формирование композиционного покрытия на сталях с помощью синтеза на поверхности стали медь-полимерного нанокомпозита, используемого в качестве катализатора процесса, обеспечивает повышение физико-механических свойств поверхностного слоя: твердости – в 4,7...5,6 раза, износостойкости в условиях гидроабразивного изнашивания – более чем в 2 раза, стойкости против электрохимической и газовой коррозии – более чем в 2 раза.

2. Конкурентными преимуществами данной технологии в сравнении существующими аналогами (классическим газовым азотированием, оксиазотированием) являются получение модифицированных слоев с более высокими прочностными свойствами, повышенной стойкостью покрытий против электрохимической и газовой коррозии и значительное сокращение (в 12 раз) длительности процесса, что позволяет существенно повысить производительность обработки деталей.

3. Натурные испытания рулевой рейки спортивного автомобиля, изготовленной из стали 20Х13 и обработанной по предлагаемой технологии, показали, что ресурс работы при доминирующем воздействии ударных и фрикционных нагрузок увеличился в 7,5 раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Лахтин Ю.М.** Физические основы процесса азотирования. М.: Машгиз, 1948.

2. **Александров В.А., Петрова Л.Г., Демин П.Е.** Формирование наноструктурированных композиционных покрытий на стальных деталях погружного модуля для каротажа нефтяных скважин методом химико-термической обработки с регулируемой насыщающей атмосферой // Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. № 6. С. 22–25.

3. **Петрова Л.Г., Александров В.А., Демин П.Е., Дробков В.П.** Формирование композиционных наноструктурных покрытий на стальных деталях методами химико-термической обработки // Вестник ХАДИ. 2010. Вып. 51. С. 7–13.

4. **N. Toshima** // Shokubai. 1985. Vol. 27. P. 490.

5. **Hirai H., Toshima N.** Tailored Metal Catalysts / Ed. by Y. Iwasawa. Chap. 2. Tokyo: D. Reidel Publ. Comp., 1986.

6. **Papisov I.M., Litmanovich A.A.** // Colloids and Surfaces. A. 1999. № 151. P. 399–408.

7. **Hirai H., Toshima N.** Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by J.C. Salamone. CRC Press, Inc. 1996. Vol. 2. P. 1310.

8. **А. с. № 831814** (правообладатель МАДИ).

УДК 621.793

В.Е. Архипов, А.Ф. Лондарский, А.Ф. Мельшанов, Г.В. Москвитин, М.С. Пугачёв
(Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва)
E-mail: pugachevmax@mail.ru

Когезия покрытий, нанесенных газодинамическим напылением*

На основании результатов испытаний по предложенной авторами методике получены значения когезионной прочности покрытий из порошковых металлов на основе меди, алюминия и цинка. Получены диаграммы деформирования, которые показали линейную зависимость прикладываемой нагрузки от перемещения для всех исследуемых материалов покрытий, нанесенных газодинамическим напылением. Газодинамическое напыление можно использовать для соединения деталей из разноименных металлов с нагрузкой на разрыв от 13 до 20 кН.
Ключевые слова: *газодинамическое напыление, покрытие, твердость, когезия, прочность.*

On the basis of results of tests on the technique offered by authors are received values of cohesive durability of coverings from powder metals on the basis of copper, aluminum and zinc. Deformation charts which showed linear dependence of enclosed loading on movement for all studied materials of coverings put with a gasdynamic dusting are received. The gasdynamic dusting can be used for connection of details from heteronymic metals with load of a gap from 13 to 20 kN.
Keywords: *gasdynamic dusting, covering, hardness, cohesion, durability.*

Газодинамическое напыление разнообразных покрытий применяется в промышленности для устранения механических повреждений деталей, которые появляются в процессе как производства, так и эксплуатации деталей в составе механизмов. Нанесение металла на детали и изделия из легких сплавов, прежде всего алюминиевых или алюминиевомагниевых, считается наиболее эффективным направлением применения этой технологии. Также перспективными направлениями использования газодинамического напыления покрытий являются устранение течи рабочих газов и жидкостей в случаях, когда невозможно использование стандартных герметиков, в частности при ремонте сосудов, работающих под давлением или при низких и высоких температурах, защита поверхности от коррозии при нанесении цинка, никеля, алюминия [1, 2].

Исследования структуры и свойств покрытий, нанесенных на сталь методом холодного газодинамического напыления с использованием смеси пластичных и твердых частиц, показывают достаточно высокие характеристики модифицированной поверхности. Для покрытий никеля, меди, алюминия и цинка получены следующие результаты: твердость составляет до 2800, 1500, 800 и 600 МПа соответственно; коэффициент трения в сопряжении со сталью ШХ15 в широком диапазоне нагрузок при испытании в масле находится в пределах 0,07...0,08 (медь) и 0,04...0,06 (никель); сопротивление коррозии низкоуглеродистой стали при нанесении покрытия никеля возрастает до 20 раз и покрытия цинка — до 45 раз. Прочность сцепления покрытия с подложкой из стали зависит от состояния поверхности и технологических параметров процесса напыления и может превышать 50 МПа. Возможность нанесения металлического покрытия толщиной до 1 мм и более на локальные участки поверхности детали при разогреве подложки, как правило, не превышающем 100 °С, делает данную технологию во многих случаях уникальной и незаменимой [3–6].

К важнейшим характеристикам покрытия, которые лимитируют ресурс изделия, относят когезию – прочность сцепления частичек между собой. В данной статье приводятся результаты исследования когезии для покрытий меди, алюминия и цинка.

Методики, материалы и оборудование

При нанесении покрытий использовались газодинамическая установка модели ДИМЕТ-404 и механическая смесь с корундом в соотношении 1:1 порошков меди, алюминия и цинка [1].

Спектральный анализ покрытий проводился с использованием атомно-эмиссионного спектрометра тлеющего разряда GDS 850A фирмы LECO при значениях параметров плазмы: $U = 800$ В, $I = 20$ мА. Методика выполнения измерений (МВИ) соответствует ГОСТ 20068.2–79. Калибровочные графики построены с применением государственных стандартных образцов (ГСО) и стандартных образцов предприятия (СОП).

Прочность покрытия исследовали на специально

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-08-00634 А.

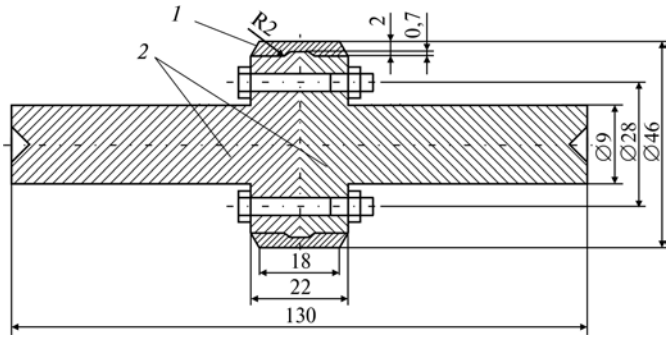


Рис. 1. Образец для исследования когезии нанесенного покрытия:

1 – покрытие; *2* – детали образца

разработанных образцах с применением универсальной сервогидравлической испытательной машины фирмы SHIMADZU с максимальной нагрузкой 50 кН. Нагружение осуществлялось при постоянной скорости движения актюатора, равной $8 \cdot 10^{-6}$ м/с, с регистрацией данных в координатах нагрузка – перемещение.

Образец для испытания изготовлялся из двух одинаковых по размеру и форме деталей в виде фланцев, которые перед напылением покрытия и последующей механической обработкой поверхности жестко соединяются с помощью четырех болтов (рис. 1). Боковая поверхность фланцев, на которую наносится покрытие, имеет форму, исключающую сдвиг нанесенного слоя при испытании на растяжение. Кроме того, профиль боковой поверхности фланца обеспечивает разрыв металла покрытия в наиболее тонком сечении. При выборе метода испытания и формы образцов в качестве прототипа была рассмотрена методика, применяемая в Японии для исследования когезии наносимых покрытий [7].

На боковую поверхность образцов при температуре 450 °С и расстоянии до сопла 10^{-2} м при скорости линейного перемещения поверхности относительно сопла 0,1 м/с были нанесены покрытия меди, алюминия и цинка.

Обработка покрытия проводилась на токарном станке до получения слоя толщиной $(1{,}8...2{,}2) \cdot 10^{-3}$ м (рис. 2). Для исключения деформации и разрушения покрытия образец в сборе устанавливался в захваты испытательной машины и перед нагружением (испытание на растяжение) освобождался от крепления болтами.

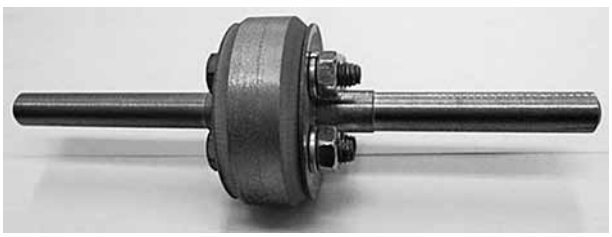


Рис. 2. Образец с напыленным покрытием меди

Прочность покрытия (когезия) рассчитывалась по формуле

$$\sigma_{max} \approx F_{max}/S,$$

где F_{max} – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению – разрыву покрытия, Н; S – площадь сечения покрытия, м^2.

При нанесении покрытий методом холодного газодинамического напыления твердые частицы корунда в механической смеси твердых и пластичных частиц необходимы для деформации пластичных частиц и уплотнения формируемого слоя металла (покрытия). При этом в покрытии корунд фиксируется в виде редких отдельных частиц размером 20...30 мкм и более мелких, 3...6 мкм, которые располагаются достаточно близко друг к другу и занимают участки поверхности.

Результаты испытаний и исследований

Содержание корунда в напыляемом покрытии имеет некоторую корреляцию с температурой плавления наносимых металлов и, возможно, их пластичностью (рис. 3). При высокой температуре плавления наносимого металла (> 1000 °С) содержания корунда в покрытии меди (1,09 %) и никеля (1,1 %) практически не отличаются. При снижении температуры плавления наносимого металла содержание корунда в покрытии резко возрастает – 4,6 % у цинка. Повышение содержания оксида алюминия может быть обусловлено низкой температурой плавления цинка (440 °С), когда частицы металла при напылении с температурой воздуха 450 °С становятся более пластичными. В таком состоянии они более эффективно могут присоединять или присоединяться к частицам корунда и фиксировать их в покрытии. В этом случае при напыления алюминия, который имеет температуру плавления 660 °С, можно

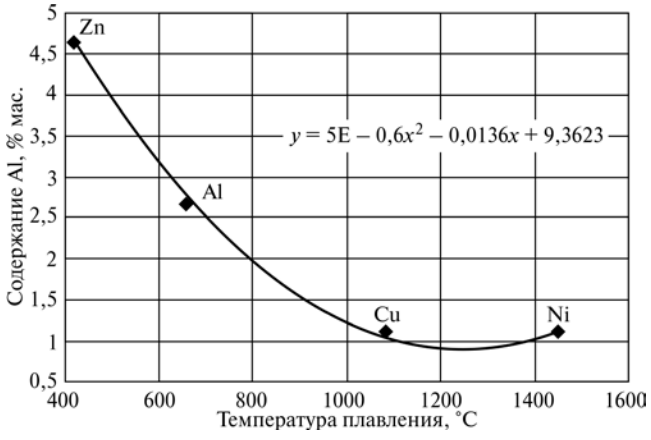


Рис. 3. Массовая доля алюминия Al в покрытиях Ni, Cu, Zn

Рис. 4. Образец после испытания на когезию покрытия меди

ожидать, что содержание корунда в покрытии составит 2,5...3,5 % мас.

Разрушение покрытия при испытании на разрыв происходит точно по линии соединения деталей образца без формирования сколов и трещин на остальной поверхности нанесенного слоя (рис. 4).

Прочность медного покрытия находится в интервале 50...62 МПа, причем большее значение когезии соответствует меньшей площади (толщине) покрытия. Между материалом покрытия и частицами корунда нет связи, и их присутствие можно рассматривать как наличие пор в металле, которые снижают прочность. При увеличении объема металла покрытия количество пор возрастает, что и может приводить к снижению прочности. Прочность меди при испытании на разрыв находится в интервале 200...230 МПа и при деформации возрастает. Таким образом, прочность покрытия меди составляет 25 % от прочности меди, что, безусловно, связано с наличием корунда. Результат испытания, не подтвержденный статистикой, показывает, что прочность на разрыв покрытия меди, напыленного при температуре 270 °С, превышает 90 МПа. В данном случае можно предположить влияние наклепа меди на повышение прочности, так как массовая доля корунда при напылении с низкой температурой повышается до 1,27 %. При напылении с более высокой температурой в нанесенном и деформированном металле проходят процессы, уменьшающие искажение решетки и напряжения [3].

Типовая диаграмма напряжение–перемещение при испытании покрытия меди на когезию приведена на рис. 5. Диаграмма имеет практически линейный характер вплоть до разрушения покрытия. Отклонение ее характера от линейного в начале испытаний связано с затягиванием клиновидных захватов на хвостовиках образца.

Прочность покрытия алюминия находится в интервале 49...56 МПа. Прочность алюминия при испытании на разрыв находится в интервале 50...120 МПа. Таким образом, прочность формируемого покрытия алюминия находится в пределах значений предельной прочности, которую имеет алюминий. Можно предположить, что такой результат связан с достаточно низкой температурой плавления алюминия (660 °С) и повышением пластичности частиц при напылении с температурой 450 °С, из-за чего частицы более плотно соединяются друг с другом, что и обеспечивает получение высоких значений когезии несмотря на более высокое содержание оксида алюминия в покрытии.

Типовая диаграмма напряжение–перемещение при испытании покрытия алюминия на когезию приведена на рис. 6. Линейная зависимость удлинения от прилагаемой нагрузки наблюдается от начала нагружения до разрушения. Разрушение покрытия или отсоединение одной части образца от другой наступает при приложении очень высокой нагрузки, 13 кН, при толщине слоя 1,9 мм.

Прочность сцепления частиц между собой, полученная на образцах с покрытием цинка, находится в интервале 45...72 МПа. Причем, как и в случае исследований прочности покрытий алюминия и меди, максимальное значение соответствует меньшей площади сечения металла. Прочность отожженного цинка при испытании на разрыв находится в интервале 70... 115 МПа, а литого – 29...39 МПа. В покрытии цинка отмечено самое большое содержание оксида алюминия – 4,6 %, по сравнению с содержанием корунда в покрытии меди или никеля – 1,09 % и 1,1 %. Поэтому достаточно высокую прочность покрытия можно объ-

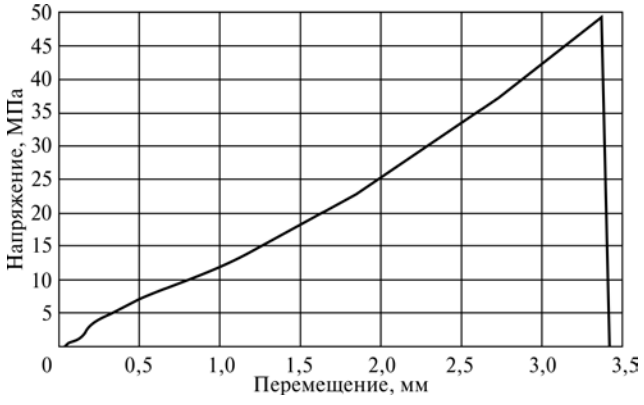


Рис. 5. Типовая диаграмма испытания на когезию покрытия меди

Рис. 6. Типовая диаграмма испытания на когезию покрытия алюминия

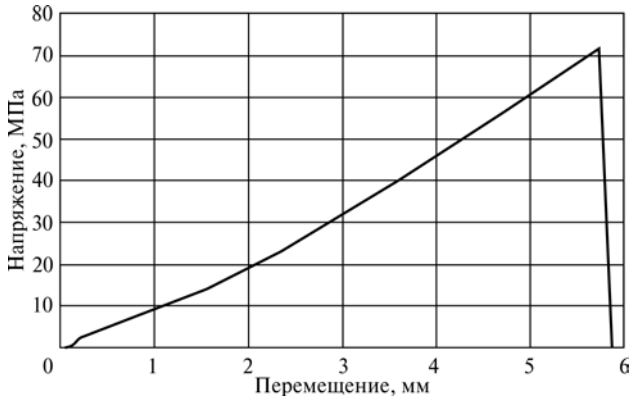


Рис. 7. Типовая диаграмма испытания на когезию покрытия цинка

яснить только низкой температурой плавления цинка и повышением его пластичности при напылении. Частицы в таком состоянии более прочно соединяются друг с другом за счет кинетической энергии частиц цинка и воздействия на них твердых частиц корунда. При напылении покрытия цинка для разъединения двух деталей образца требуются усилия в интервале 14...20 кН при толщине слоя 2,1 мм.

Типовая диаграмма нагрузка–перемещение при испытании покрытия цинка на когезию приведена на рис. 7. Диаграмма испытания на растяжение покрытия цинка соответствует диаграммам, которые были получены при испытаниях покрытий меди и алюминия.

Результаты испытаний показывают, что удлинения алюминиевого и особенно цинкового покрытия имеют большие значения, чем у медного покрытия, что в целом соответствует соотношению механических характеристик исходных материалов (таблица).

Результаты испытания на когезию

Материал покрытия	Предельное напряжение σ_{max}, МПа	Удлинение, мм	Тангенс наклона диаграммы испытания
Медь	54	2,38	3,872
Алюминий	52	3,297	3,309
Цинк	56	4,192	3,859

Проведенные исследования и испытания показали, что когезия покрытий меди, цинка и алюминия, нанесенного методом холодного газодинамического напыления, имеет достаточно высокое значение. Нанесенное покрытие способно сопротивляться разрушению при воздействии значительных внешних нагрузок.

Для выявления максимального значения прочности покрытия необходимо провести дополнительные исследования, которые позволят оценить влияние температуры напыления и толщины покрытия на когезию.

Выводы

1. Когезия покрытия меди, алюминия и цинка находится в пределах 52...56 МПа и при определенных условиях напыления может достигать прочности исходных чистых металлов.

2. Холодное газодинамическое напыление можно использовать в технологических целях, например для соединения деталей из разноименных металлов, так как для его разрушения требуется усилие от 13 до 20 кН.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Димет**. Применение технологии и оборудования. Режим доступа: http://www.dimet-r.narod.ru/ (дата обращения: 26.03.2013).

2. **Алхимов А.П., Клинков С.В., Косарев В.Ф., Фомин В.М.** Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика. М.: Физматлит, 2010. 536 с.

3. **Архипов В.Е., Лондарский А.Ф., Мельшанов А.Ф., Москвитин Г.В., Пугачёв М.С.** Свойства медных покрытий, нанесенных газодинамическим напылением // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 9. С. 17–23.

4. **Архипов В.Е., Балашова А.В., Лондарский А.Ф., Москвитин Г.В., Пугачёв М.С.** Повышение качества газодинамических покрытий // Вестник машиностроения. 2012. № 8. С. 48–51.

5. **Дунаев А.В., Архипов В.Е., Лондарский А.Ф., Москвитин Г.В., Пугачёв М.С.** Триботехнические характеристики газодинамических покрытий // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2013. № 8. С. 37–42.

6. **Архипов В.Е., Дубравина А.А., Лондарский А.Ф., Москвитин Г.В., Пугачёв М.С., Хрущев М.М.** Коррозионные свойства покрытий, нанесенных газодинамическим напылением // Коррозия: металлы, защита. 2014. № 4. С. 33–38.

7. **Хасуи А., Моригаки О.** Наплавка и напыление. М.: Машиностроение, 1985. 239 с.

УДК 621.359

Г.А. Баглюк, Л.М. Апининская, Н.М. Вергелес, А.В. Бездорожев, Н.А. Уськова
(Институт проблем материаловедения НАН Украины, г. Киев)
E-mail: gbag@rambler.ru

Получение износостойких покрытий из карбида титана методом электрофоретического осаждения

Представлены результаты применения метода электрофоретического осаждения для получения износостойких покрытий на основе карбида титана. Приведены данные относительно зависимости выхода осадка при электрофоретическом осаждении от технологических режимов процесса. Показано, что покрытие из карбида титана на стальной основе может быть получено путем жидкофазного спекания электрофоретического осадка при условии введения в состав покрытия никель-фосфорного подслоя эвтектического состава.

Ключевые слова: *электрофоретическое осаждение, карбид титана, подслой, покрытие, электролит, суспензия, спекание.*

The results of investigation of electrophoretic deposition possibility for wear-resistant coatings based on titanium carbide are presented. The experimental data regarding the relation between yield of precipitate and technological regimes at the electrophoretic deposition process is discussed. It is shown that titanium carbide coating on steel substrate can be obtained by liquid phase sintering of the electrophoretic precipitation if the nickel-phosphorous underlayer of the eutectic composition is added to the coating composition.

Keywords: *electrophoretic deposition, titanium carbide, underlayer, coating, electrolyte, slurry, sintering.*

Введение

Развитие современного машиностроения тесно связано с решением проблемы существенного повышения надежности и долговечности машин и механизмов за счет создания новых конструкционных материалов, способных выдерживать значительные нагрузки, оказывать сопротивление износу в разных режимах эксплуатации. Одним из эффективных и доступных путей решения указанной задачи является формирование на рабочей поверхности деталей многофункциональных защитных покрытий. Покрытие, принимая на себя часть функциональных свойств детали (износостойкость, контактную прочность и т. д.), может снижать требования к свойствам материала основы и общую себестоимость детали в целом.

К группе наиболее перспективных износостойких материалов, которые успешно используются для нанесения покрытий, относятся сплавы на основе карбидов и боридив тугоплавких металлов [1]. Наиболее широкое применение для нанесения таких покрытий нашли методы химико-термического поверхностного легирования, которые обеспечивают получение качественных диффузных покрытий.

В то же время с развитием новых материалов для покрытий усовершенствуются также методы и способы их формирования. Весьма интересные перспективы в этом технологическом направлении открывает метод электрофоретического осаждения (ЭФО), который отличается высокой производительностью и стабильностью толщины слоя покрытия [2–4]. Технология электрофоретического осаждения базируется на реализации направленного движения под действием электрического поля взвешенных в жидкости твердых частиц при соблюдении соответствующих условий, которое сопровождается образованием покрытий с прогнозируемыми составом и свойствами. Эффективность этого метода обусловлена не только универсальнми технологическими возможностями, связанными с возможностью получения покрытий из разных материалов и их комбинации на поверхностях какой-либо сложной формы, но и низкой себестоимостью реализации технологии, которая не требует использования сложного оборудования [2].

Целью представленной в статье работы было изучение возможностей применения метода ЭФО для получения износостойких покрытий на основе карбида титана.

Проведение исследований и их результаты

Успешность решения задачи нанесения высококачественных электрофоретических покрытий в значительной мере зависит от состава и качества исходной суспензии для ЭФО, которая должна быть стабильной по качеству и составу и не изменяться при наложении электрического поля.

Результаты предварительных исследований показали, что наиболее эффективными составляющими электролита для суспензии может быть смесь азотно-

кислого алюминия $Al(NO_3)_3$ и пропилового спирта. Однако вследствие низкой по сравнению с водой растворимости соли в спирте для изготовления электролита использовали водный раствор $Al(NO_3)_3$ (с концентрацией 1 моль/л), который разбавляли в соотношении 10:1 пропиловым спиртом.

Важным для оптимизации состава суспензии является также вопрос об оптимальной дисперсности частиц осаждаемого материала, так как слишком большие частицы не могут быть удержаны электростатическими силами во взвешенном состоянии и, выпадая в осадок, не принимают участия в формировании покрытия, а весьма мелкие частицы, сравнимые по размеру с радиусом ионной оболочки, вследствие тормозящего эффекта последней характеризуются малой электрофоретической подвижностью. Важное значение имеет и природа частиц: чем выше плотность материала частиц, тем меньше должен быть их оптимальный размер. Для карбида титана оптимальными с точки зрения стойкости суспензии и эффективности электрофоретического осаждения можно считать размеры частиц в интервале 10...15 мкм.

Гранулометрический состав порошка TiC, полученный по результатам фотоседиментационного анализа, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав порошка карбида титана

Размер частиц, мкм	20	15	10	9	7	5	4	3	< 2
Содержание, % мас.	5,5	44,5	24	11,6	6,0	6,0	0,4	0,25	2,0

Значительное влияние на эффективность электрофоретического осаждения оказывает электропроводность как электролита, так и его суспензии с дисперсными твердыми частицами, так как частицы тугоплавкого сплава (в нашем случае TiC) адсорбируют ионы Al^{3+}, приобретая при этом положительный поверхностный заряд, под действием которого вокруг каждой частицы возникает оболочка ионов NO_{3-}. Адсорбционный механизм формирования двойного электрического слоя подтверждается тем, что после введения порошка карбида титана электропроводность пропилового спирта уменьшается, так как часть ионов связывается с твердыми частицами и не принимает участия в переносе электрического тока. Данные о зависимости электропроводности электролита и его суспензии с карбидом титана от концентрации азотнокислого алюминия в электролите представлены в табл. 2. Видно, что электропроводность как исходного электролита, так и суспензии на его основе повышается с увеличением концентрации $Al(NO_3)_3$ в электролите.

Таблица 2

Удельная электропроводность исходного электролита и суспензии пропиловый спирт + $Al(NO_3)_3$ + TiC

Концентрация $Al(NO_3)_3$ в электролите $C \cdot 10^{-4}$, моль/л	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Удельная электропроводность электролита (пропиловый спирт – $Al(NO_3)_3$) $\mu_0 \cdot 10^5$, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	0,59	0,70	0,82	0,91	1,12	1,33	1,52
Удельная электропроводность суспензии $\mu \cdot 10^5$, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	0,32	0,42	0,53	0,61	0,76	0,93	1,07

Кроме трех упомянутых компонентов: жидкость-носитель, дисперсная фаза и электролит в суспензию необходимо ввести связующее, роль которого состоит в повышении прочности полученного электрофоретического осадка. На основании литературных данных [5] в качестве связующего для исходной суспензии был выбран шеллак. Достоинства шеллака состоят в хорошей растворимости в пропиловом спирте, улучшении эластичности и механической прочности полученного покрытия, а также в том, что при последующей термической обработке он легко и целиком удаляется из покрытия, практически не оставляя продуктов разложения.

Таким образом, для реализации процесса ЭФО был предложен состав суспензии со следующим соотношением компонентов (массовые доли): пропиловый спирт – 150...160, карбид титана – 140...150, азотнокислый алюминий – 0,02...0,03, шеллак – 0,4...0,6.

Осаждение карбидотитанового электрофоретического покрытия проводилось в стеклянном цилиндрическом

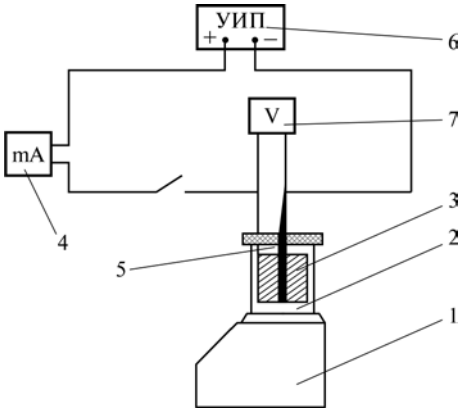


Рис. 1. Принципиальная схема установки для электрофоретического осаждения карбида титана:

1 – магнитная мешалка; *2* – стеклянный контейнер; *3* – никелевый цилиндр; *4* – стальной стрежень; *5* – самопишущий милиамперметр; *6* – выпрямитель тока; *7* – вольтметр

контейнере с коаксиальным расположением электродов (рис. 1). В качестве катода использовался стальной стрежень диаметром 1 см, анода – никелевый цилиндр диаметром 3,6 см. Источником постоянного напряжения служил стабилизированный выпрямитель УИП.

Перед началом работы приготовленная суспензия тщательно перемешивалась с помощью магнитной мешалки; в процессе осаждения перемешивание не проводилось. Напряженность поля варьировалось в диапазоне 5...40 кВ/м.

Выход электрофоретического осадка рассчитывали как отношение привеса к площади электрода, определенной по результатам измерения толщины нанесенного слоя. Электрод с осадком карбида титана после изъятия из контейнера высушивался на воздухе и взвешивался с точностью до 0,2 мг.

Результаты исследования выхода осадка карбида титана в зависимости от напряженности электрического поля и продолжительности осаждения при постоянном напряжении и постоянной плотности тока представлены на рис. 2.

Анализ результатов, представленных на рис. 2, *а*, указывает на монотонный характер зависимости выхода осадка от напряженности поля, причем при напряженности, превышающей 25...30 кВ/м, скорость роста осадка замедляется, что можно объяснить протеканием побочных электрохимических процессов, в частности разложением дисперсной среды, сопровождающимся выделением газов, интенсивность которого возрастает с ростом напряженности.

Зависимость выхода осадка карбида титана от продолжительности осаждения (рис. 2, *б*) характеризуется замедлением интенсивности осаждения во времени при постоянном напряжении и одновременном падении плотности тока (кривая *1*). В случае компенсации падения плотности тока выход осадка возрастает практически пропорционально продолжительности осаждения (кривая *2*). Однако необходимо принимать во внимание, что значительное повышение напряженности поля приводит к интенсивному газовыделению и ухудшению качества осадка. Поэтому оптимальным режимом напряженности поля можно считать ~ 110...140 В/см и время выдержки ~ 2...3 мин.

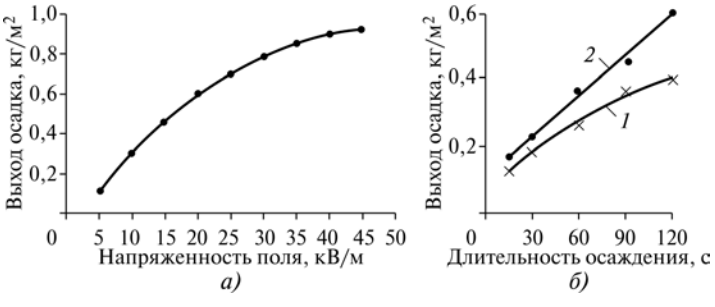


Рис. 2. Зависимость выхода осадка при ЭФО карбида титана от напряженности поля (*а*) и продолжительности осаждения (*б*) при постоянном напряжении (*1*) и постоянной плотности тока (*2*)

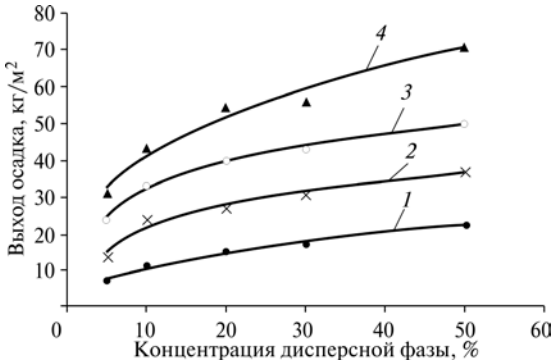


Рис. 3. Зависимость выхода осадка от концентрации дисперсной фазы в суспензии при напряженности поля:
1 – 60 В/см; *2* – 120 В/см; *3* – 180 В/см; *4* – 240 В/см

На рис. 3 представлена зависимость выхода осадка от концентрации дисперсной фазы суспензии. Как следует из рис. 3, выход осадка растет с повышением концентрации, однако скорость роста осаждения отстает от роста концентрации твердой фазы: при увеличении концентрации порошка практически в 10 раз выход осадка возрастает лишь приблизительно в 2 раза.

Полный цикл нанесения износостойких покрытий с использованием электрофоретического осаждения предусматривает наряду с собственно операцией осаждения проведение последующей термической обработки для припекания электрофоретического покрытия к металлической подложке, что обеспечивает необходимую прочность адгезии покрытия к основному металлу. Однако результаты исследования свойств покрытий из карбида титана, нанесенных непосредственно на сталь 3 и спеченных в вакуумной печи при температуре 1200 °С на протяжении 15 мин, показали крайне низкую прочность адгезии материала покрытия к материалу основы и его высокую пористость, которая обусловлена относительно низкотемпературным твердофазным режимом термической обработки. С учетом изложенного выше, очевидно, что более эффективно будет происходить процесс упрочнения в результате жидкофазного спекания.

В связи с этим в целях активации процесса спекания ЭФО карбидных покрытий и повышения уровня адгезионной прочности перед операцией ЭФО карбида титана на материал основы наносилась никель-фосфорная переходная прослойка. При выборе состава материала прослойки принималось во внимание, что согласно бинарной диаграмме состояния системы Ni–P [6] сплав с 10...15 % мас. фосфора плавится при температуре 1173...1193 К. Никель-фосфорный сплав, который содержит от 3 до 10 % мас. фосфора, был получен путем химического восстановления соли никеля гипофосфитом натрия.

Химическое никелирование опытных образцов проводилось в растворе следующего состава (г/л): никель сернокислый – 30, гипофосфит натрия –

20, натрий уксуснокислый – 20, натрий лимоннокислый – 15, гликоль – 30; температура ванны 93...95 °С; pH 5...5,5; продолжительность 1 ч. Химически восстановленный никель-фосфорный подслой имеет слоистую аморфную структуру, которая при следующей термообработке превращается в кристаллическую с появлением двух фаз: насыщенного раствора фосфора в никеле и фосфида никеля Ni_3P [7]. Толщина никель-фосфорного подслоя составляла 8...20 мкм.

В процессе спекания электрофоретического покрытия, нанесенного на соответствующий подслой, которое проводили в вакууме при температуре $t_{сп}$ = 1390 °С, появляется жидкая фаза, которой пропитывается пористый карбидный каркас, оказывающая содействие его интенсивной усадке за счет капиллярных сил и перекристаллизации осаждаемого материала. Одновременно происходит процесс взаимодействия покрытия с поверхностными слоями основы, сопровождающийся образованием диффузной переходной зоны, наличие которой, очевидно, способствует повышению адгезии покрытия к основе.

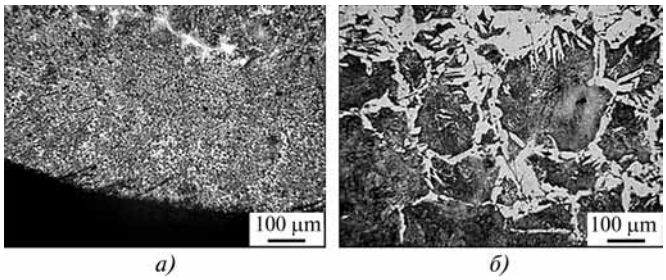
Структура карбидотитанового покрытия с никель-фосфорным подслоем, представленная на рис. 4, отмечается наличием следующих слоев:

слоя карбидотитанового покрытия, состоящего из дисперсных зерен с микротвердостью 4,5...4,7 ГПа, в котором наблюдается сосредоточение светлых пятен микротвердостью до 10...11 ГПа (рис. 4, *а*);

переходной зоны с микроструктурой – перлит микротвердостью 3,2...3,3 ГПа и ярко выраженная сетка феррита (рис. 4, *б*).

Пористость покрытия, полученного с использованием никель-фосфорного подслоя и спеченного при указанной выше температуре, не превышала 2 %.

Таким образом, интенсивная усадка и образование плотного покрытия TiC наблюдаются лишь при условии предшествующего химического никелирования подложки. Процесс активации спекания состоит в том, что при плавлении полученного никель-фосфорного подслоя формируется жидкая фаза, смачивающая твердые частички, которые находятся около стальной основы, и облегчается взаимодействие между ними. Этот процесс, начавшись в глубине электрофоретического осадка, постепенно распространяется на всю его толщину. В результате растворения никеля и фосфора в расплаве увеличивается объем жидкой фазы и уменьшается вязкость расплава. Благодаря этому становятся возможными уплотнение электрофоретического осадка и закрепление его на стальной поверхности без механического обжатия, а лишь с помощью спекания при температуре 1390 °С.



а) *б)*

Рис. 4. Микроструктура слоев покрытия из карбида титана на армко-железе, полученного электрофорезом ($t_{сп}$ = 1390 °С, время выдержки – 10 мин):
а – карбид титана; *б* – переходная зона

Активирующее действие подслоя, полученного химическим восстановлением, который содержит Ni и P, подтверждается тем, что в случае получения гальваническим способом подслоя, который содержит исключительно Ni, без фосфора, термообработка ЭФО проходит без появления жидкой фазы и уплотнение осадка с TiC практически не происходит.

Выводы

Представленные результаты свидетельствуют о целесообразности и эффективности использования метода электрофоретического осаждения для получения покрытий из карбида титана на железоуглеродистых сплавах.

Покрытие из TiC на стальной основе может быть получено путем жидкофазного спекания электрофоретического осадка без механического уплотнения при условии введения в состав покрытия никель-фосфорного подслоя эвтектического состава путем, например, химического никелирования стальной основы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Диффузионные** карбидные покрытия / В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий и др. Киев: Техника, 1991. 168 с.

2. **Boccaccini A.R., Zhitomirsky I.** Application of electrophoretic and electrolitic deposition techniques in ceramic processing // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2002. No. 6. P. 251–260.

3. **Besra L., Liu M.** A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) // Progress in Materials Science. 2007. No. 52. P. 1–61.

4. **Serkar P., Nicholson P.S.** Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics and application to ceramics // Journal of Amer. Ceram. Soc. 1996. No. 79. P. 1987–2002.

5. **Зефиров Н.С.** Химическая энциклопедия / Ред. кол. Золотов Ю.А. и др. М.: Большая российская энциклопедия, Т. 4. 1995. 639 с.

6. **Диаграммы** состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т.: Т. 3. Кн. I / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.

7. **Balaraju J.N., Narayanan T.S., Seshadri S.K.** Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni–P composite coatings // Mater. Res. Bull. 2006. Vol. 41. No. 4. P. 847–860.

УДК 621.785.532

В.В. Будилов, К.Н. Рамазанов, Ю.Г. Хусаинов, И.В. Золотов
(Уфимский государственный авиационный технический университет)
E-mail: uldash990@mail.ru

Применение эффекта полого катода для локального ионного азотирования конструкционной стали 16Х3НВФМБ-Ш

Проведено исследование влияния эффекта полого катода (ЭПК) на процесс локального ионного азотирования стали 16Х3НВФМБ-Ш. Исследованы микроструктуры азотированного слоя, микротвердость поверхности и ее распределение по глубине диффузионного слоя образца из стали 16Х3НВФМБ-Ш. Исследовано влияние длительности ионного азотирования с ЭПК на толщину диффузионного слоя.
Ключевые слова: *ионное азотирование, тлеющий разряд, эффект полого катода, локальная обработка.*

A study of the influence of the effect of the hollow cathode (EPA) on the process of local ion nitriding steel 16Kh3NVFMB-Sh. Studied the microstructure of the nitrided layer, the surface of the microhardness and its distribution over the depth of the diffusion layer steel samples 16Kh3NVFMB-Sh. The effect of the duration of the ion nitriding with EPA on the thickness of the diffusion layer. The opportunity of a local ion nitriding with EPA.
Keywords: *ion nitriding, glow discharge, the effect of the hollow cathode, local processing.*

Введение

Известно [1, 2], что подавляющая часть разрушений деталей машин начинается с поверхности и в поверхностных слоях материала. Одним из эффективных технологических методов поверхностного упрочнения, повышающих сопротивление изнашиванию широкой номенклатуры деталей машин, является азотирование. Следует отметить, что большинство упрочняемых деталей машиностроения работает в условиях локального износа, например на контактной поверхности зубьев шестерен и зубчатых колес, в местах установки подшипников на валах и др. В таких случаях нет необходимости в упрочнении всей поверхности детали, достаточно подвергнуть обработке ее рабочие участки. Поэтому одним из приоритетных направлений в современном машиностроении является разработка эффективных методов локального азотирования.

Общеизвестно [2], что из всех видов азотирования (газовое, в жидких средах и т. д.) ионное азотирование обладает наиболее высокой эффективностью, которая подтверждается его широким применением. В работах [3, 4] было экспериментально доказано, что при ионном азотировании в тлеющем разряде повышенной плотности (с использованием эффекта полого катода (ЭПК)) скорость диффузионного насыщения существенно выше, чем при обработке в традиционном тлеющем разряде.

В данной статье предлагается способ локального ионного азотирования, сущность которого заключается в использовании ЭПК на участках интенсивного изнашивания поверхности обрабатываемой детали.

Целью работы является исследование влияния локального ионного азотирования, основанного на использовании ЭПК, на структуру, микротвердость и ее распределение по глубине диффузионного слоя стали 16Х3НВФМБ-Ш.

Методика проведения исследований

Исследования проводились на модернизированной установке ЭЛУ-5 с нагревом обрабатываемого материала энергией плазмы тлеющего разряда. Ионному азотированию подвергались образцы из стали 16Х3НВФМБ-Ш, прошедшие предварительную термическую обработку (закалка с 930 °С и высокий отпуск при 600 °С). Для обеспечения локальной интенсификации процесса часть образца располагалась под технологическим экраном-сеткой для создания ЭПК (рис. 1).

Предварительная ионная очистка производилась в течение 15 мин при давлении $P = 10$ Па в среде аргона, температура поверхности T не превышала 250 °С. Процесс диффузионного насыщения проходил в смеси азота, аргона и ацетилена (70 % N_2, 25 % Ar, 5 % C_2H_2) при $P = 50$ Па. Максимальная температура поверхности образцов при ионном азотировании не превышала 550 °С. Обработка проводилась в течение $t = 4$ ч.

Исследование микроструктуры упрочненного слоя проводилось с помощью оптического микроскопа Olympus GX-51. Для создания оптического контраста образцы химически травились смесью из 5 % HNO_3 и 95 % C_2H_5OH. Испытания на микротвердость вдавли-

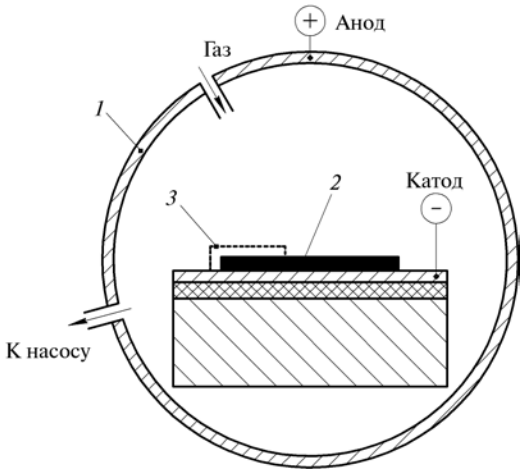


Рис. 1. Схема проведения эксперимента:
1 – вакуумная камера; *2* – образец; *3* – экран для создания ЭПК

ванием по методу восстановленного отпечатка проводились в соответствии с ГОСТ 9450–76 и ГОСТ 2999–75. Микротвердость определяли с помощью микротвердомера Struers Duramin-1/-2. В качестве индентора использовалась четырехгранная алмазная пирамидка с квадратным основанием (ГОСТ 9377–81). Статическая нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику в течение 10 с, составляла 980,7 мН (100 гс).

Результаты исследований и их обсуждение

Микроструктура исходных образцов, прошедших предварительную термическую обработку, изображена на рис. 2. Сталь мартенситного класса 16Х3НВФМБ-Ш содержит нитридообразующие легирующие элементы, что позволяет применять азотирование для эффективного повышения износостойкости деталей из данной стали [1]. В результате отпуска сталей данного класса происходит диффузионное перераспределение атомов углерода с образованием ферритно-цементитной смеси, при этом карбиды как основного металла, так и легирующих элементов выделяются в виде цепочек вдоль границ зерен [1, 5].

Анализ результатов измерения микротвердости образцов после ионного азотирования (табл.) показал увеличение поверхностной микротвердости участка, находившегося под технологическим экраном, приблизительно в два раза по сравнению с исходной. Прирост микротвердости соседнего участка, не испытывающего влияние ЭПК, оказался гораздо меньше и составил ~ 150 HV_{100}. Разницу в приросте микротвердости участков можно объяснить различием процентного содержания азота в нитридных фазах, содержащих нитриды основного металла и легирующих элементов (Cr, W, Ni, Mo, V) [1, 2].

Результаты замеров микротвердости

Участок поверхности	Режим ионного азотирования			Исходная микротвердость HV_{100}	Микротвердость поверхности HV_{100}
	T, °C	*t*, ч	*P*, Па		
Без ЭПК	550 ± 10	4	50	400 ± 20	550 ± 20
С ЭПК					930 ± 20

На рис. 3, 4 показаны микроструктуры образца из стали 16Х3НВФМБ-Ш, подвергнутой ионному насыщению с ЭПК и без него.

Анализ микроструктуры поверхностного слоя образца после ионного азотирования показал наличие темной диффузионной зоны, различной толщины на открытом участке и участке под экраном. Модифицированный слой для данной стали представляет собой α-фазу – азотистый феррит с ОЦК-решеткой, период которой изменяется в зависимости от содержания азота [2, 6]. Переход от азотированного слоя к основному

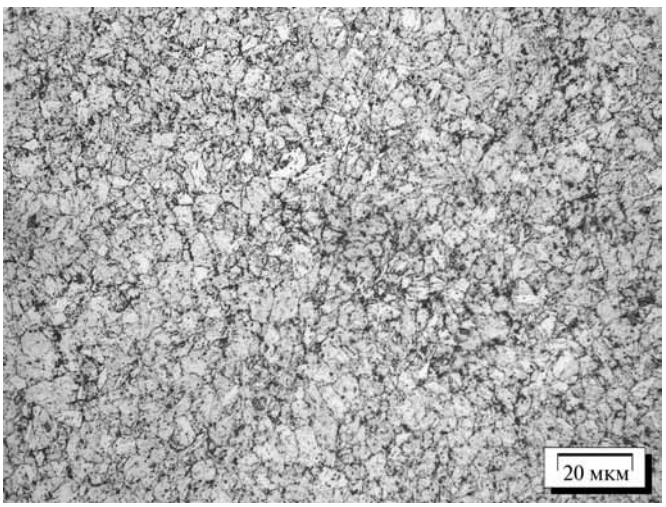


Рис. 2. Микроструктура стали 16Х3НВФМБ-Ш после закалки с 930 °С и высокого отпуска при 600 °С

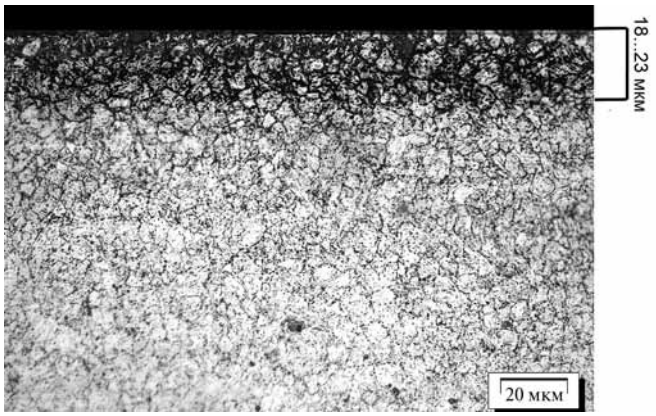


Рис. 3. Микроструктура участка стали 16Х3НВФМБ-Ш, азотированного в тлеющем разряде при *T* = 550 °С, *t* = 4 ч, *P* = 50 Па

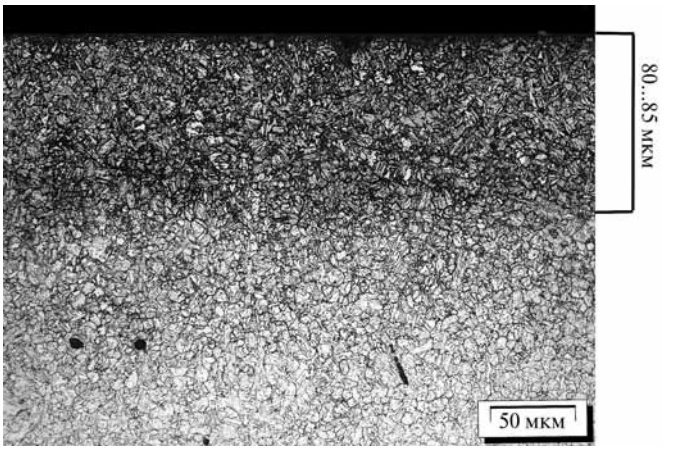


Рис. 4. Микроструктура стали 16Х3НВФМБ-Ш, азотирование в тлеющем разряде с ЭПК при $T = 550$ °С, $t = 4$ ч, $P = 50$ Па

материалу плавный, что является одним из основных требований к микроструктуре азотированной стали.

Толщина диффузионного слоя участка, находившегося во время ионного азотирования под экраном, составляет 80...85 мкм, превышение толщины слоя на открытом участке — до 4 раз. Что позволяет сделать вывод о том, что применение экрана способствует ло-

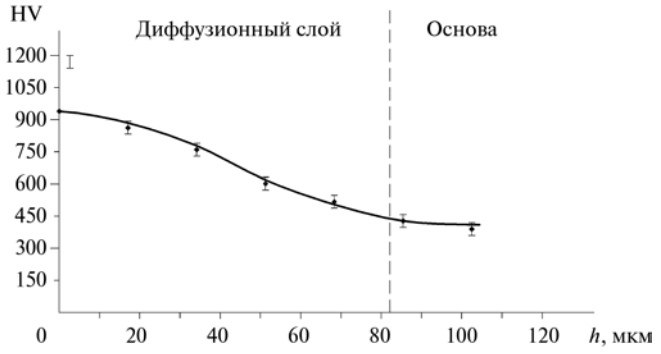


Рис. 5. Распределение микротвердости по глубине азотированного слоя участка, расположенного в полом катоде

кальному увеличению толщины упрочненной зоны. Это объясняется тем, что при проявлении ЭПК складываются благоприятные условия для сорбционных процессов, в результате которых обеспечивается высокая концентрация диффундирующего элемента на поверхности катода. Таким образом, локальная интенсификация процесса насыщения происходит вследствие ускорения диффузии активного азота в металле, главной движущей силой которой является градиент концентрации насыщающего элемента [6].

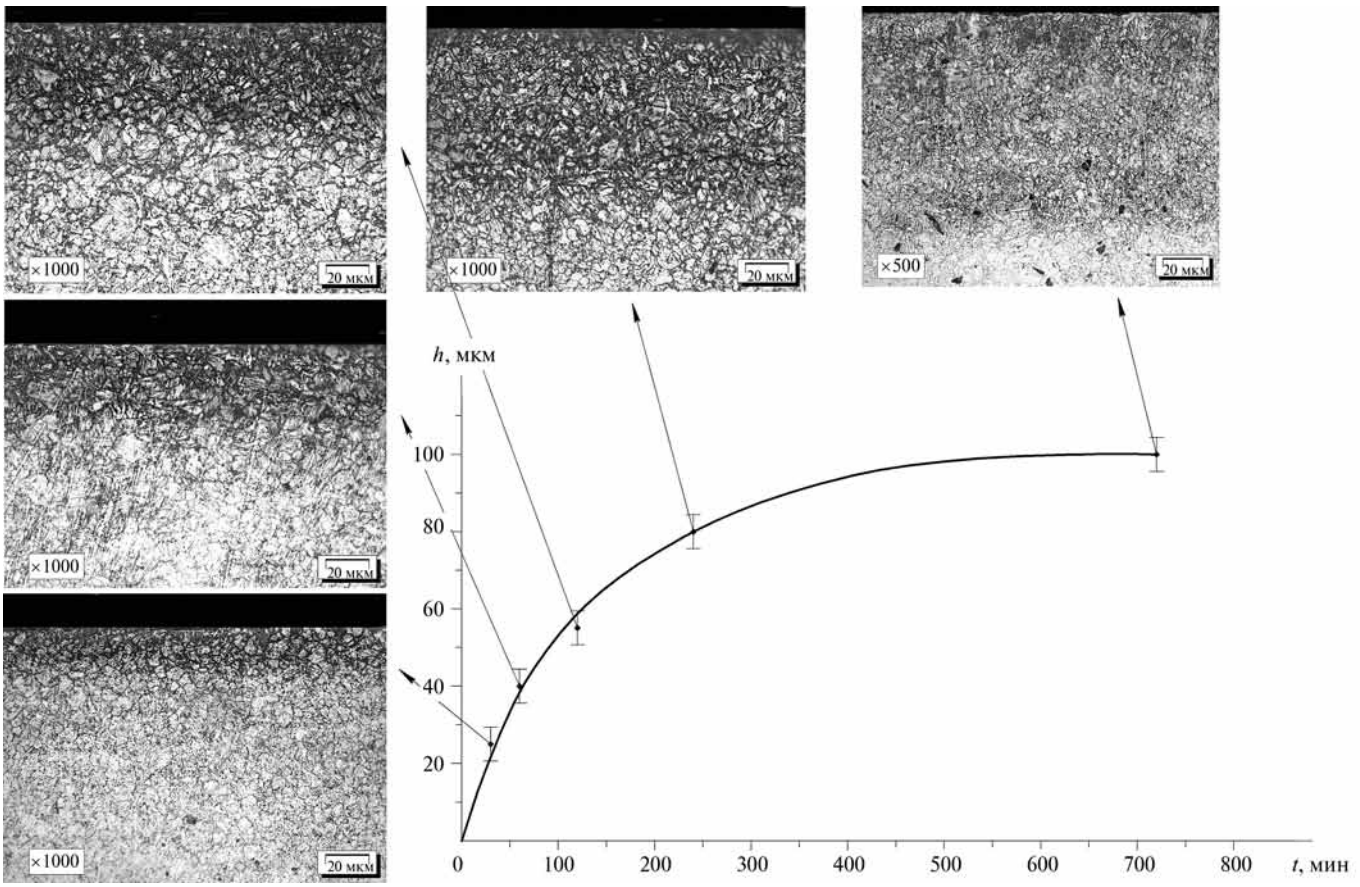


Рис. 6. Кинетика роста упрочненной зоны при азотировании образцов из стали 16Х3НВФМБ-Ш в тлеющем разряде с ЭПК при $P = 50$ Па

На рис. 5 показано распределение микротвердости по глубине азотированного слоя участка, расположенного под экраном. Видно, что характер распределения микротвердости по глубине диффузионной зоны плавный. Падение значения микротвердости материала связано с уменьшением концентрации растворенного азота в α-фазе.

Для определения кинетики роста упрочненной зоны было исследовано влияние продолжительности ионного азотирования с ЭПК на толщину диффузионной зоны. Результаты исследований показали, что процесс диффузионного насыщения, как и любой диффузионный процесс, подчиняется обратному параболическому закону (рис. 6). Из рис. 6 видно, что процесс ионного азотирования с ЭПК значительно ускоряется при кратковременных выдержках до 4 ч. При азотировании в течение 12 ч диффузионный процесс выходит на насыщение, а глубина диффузионного слоя при этом достигает 100 мкм.

Таким образом, проведенные исследования доказывают возможность проведения локального ионного азотирования стали 16Х3НВФМБ-Ш с использованием ЭПК.

Выводы

1. Предложен эффективный способ локального ионного азотирования с использованием ЭПК, который позволяет проводить структурно-фазовую модификацию стали 16Х3НВФМБ-Ш, применяемой для изготовления деталей машиностроения, работающих в условиях локального износа.

2. Установлено, что ионное азотирование с ЭПК ведет к увеличению микротвердости примерно в 2 раза по сравнению с исходной, а характер распределения микротвердости по глубине диффузионной зоны плавный.

3. Установлено, что проявление ЭПК при ионном азотировании способствует локальному увеличению толщины диффузионного слоя (по сравнению с ионным азотированием без ЭПК), которое доходит до 4 раз при температуре процесса $T = 550$ °С и длительности $t = 4$ ч.

4. Установлено, что процесс диффузионного насыщения стали 16Х3НВФМБ-Ш с использованием ЭПК, как и любой диффузионный процесс, подчиняется обратному параболическому закону. При этом процесс ионного азотирования с ЭПК значительно ускоряется при кратковременных выдержках до 4 ч.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г.** Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. 518 с.

2. **Лахтин Ю.М., Коган Я.Д.** Азотирование стали. М.: Машиностроение, 1976. 256 с.

3. **Мухин В.С., Рамазанов К.Н., Ишмухаметов Д.З.** Упрочнение поверхности сталей и титановых сплавов путем создания макронеоднородной структуры при азотировании в тлеющем разряде // УТиП. 2010. № 10. С. 32–35.

4. **Будилов В.В., Агзамов Р.Д., Рамазанов К.Н.** Технология ионного азотирования в тлеющем разряде с полым катодом // МиТОМ. 2007. № 7. С. 25–29.

5. **Гуляев А.П.** Металловедение: учебник для вузов. М.: Металлургия, 1986. 544 с.

6. **Пастух И.М.** Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. 364 с.

Вниманию авторов и читателей журнала «Упрочняющие технологии и покрытия»

Телефон редакции изменился на 8-499-268-47-19

УДК 621.9.047

В.П. Смоленцев, В.Г. Грицюк, С.В. Сафонов
(Воронежский государственный технический университет)
E-mail: vsmolen@inbox.ru

Эксплуатационные свойства изделий после электроискрового легирования и нанесения покрытий

Рассмотрены изменения в поверхностном слое металлических деталей с подповерхностным легированием и покрытиями различной толщины, а также влияние состояния нанесенных слоев на эксплуатационные характеристики изделий. Показано изменение сплошности, микротвердости покрытий, остаточных напряжений по толщине слоя, что позволяет обоснованно выбирать свойства и геометрию покрытий, обеспечивающих получение требуемых прочностных показателей деталей, в том числе при использовании в условиях воздействия многоцикловых нагружений. Это дает возможность выбирать область эффективного назначения покрытий из различных материалов.

Ключевые слова: *электроискровое легирование, эксплуатация, условия, покрытие, область эффективного использования, многоцикловые нагружения, сплошность.*

Changes in a surface layer of metal items with subsurface doping and coating of different thickness, and also exposure of condition of applied layers on running characteristics of products are viewed. Changes of uniformity, coatings microhardness, residual stresses over the layer thickness are shown. These allows to reasonably choose coatings' characteristics and geometry, which provide getting of required strength values of parts, during usage under conditions of multicycle loading exposure. This allows to choose the effective purpose area of coverings made from different materials.

Keywords: *electrospark doping, running, conditions, covering, effective purpose area, multicycle loadings, uniformity.*

Введение

Электроэрозионное легирование и покрытие металлических деталей из токопроводящих материалов обеспечивают повышение твердости, износостойкости локальных участков элементов конструкции в месте их сопряжения, а также улучшение условий передачи тока, защиту от коррозии. Представляет интерес возможность химического легирования подповерхностного слоя без нанесения материала на поверхность и получения толстых покрытий, обеспечивающих холодное восстановление геометрии изношенных участков изделий. Высокие энергии импульсов при электроэрозионном легировании (ЭИЛ) могут вызывать нарушение сплошности хрупких материалов, что должно учитываться при назначении технологических режимов ЭИЛ металлических изделий, применяемых при различных условиях эксплуатации.

Изменение эксплуатационных характеристик деталей с тонким слоем ЭИЛ

Тонкое покрытие металлов ЭИЛ предполагает нанесение слоя толщиной до 10 мкм. Наиболее часто тонкое покрытие применяют для изменения электротехнических и механических свойств деталей: наносят на поверхность материалы с низким удельным сопротивлением (серебро, медь и др.), со свойствами защиты от коррозии (серебро, цинк, кадмий и др.); выполняют покрытия из твердых сплавов, повышающих износостойкость инструмента и пар трения механизмов. Некоторые материалы обеспечивают значительное снижение переходных сопротивлений в местах контакта проводников и одновременно защищают материал детали от коррозии, в том числе при работе в агрессивных средах. Чаще для таких целей рекомендуют использовать тонкие покрытия из серебра, в этом случае при незначительном расходе материала можно обеспечить заметное повышение эксплуатационных показателей изделий.

На рис. 1 показаны возможности снижения удель-

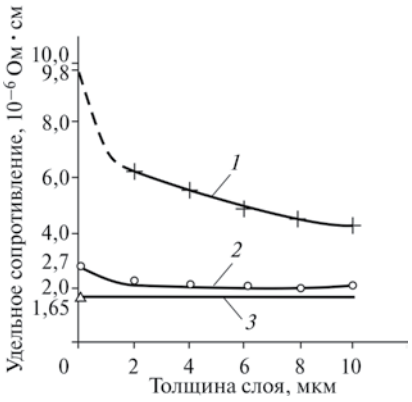


Рис. 1. Изменение удельного сопротивления контактных пар с покрытием серебром:
1 – деталь из стали; *2* – деталь из алюминия; *3* – серебряное покрытие

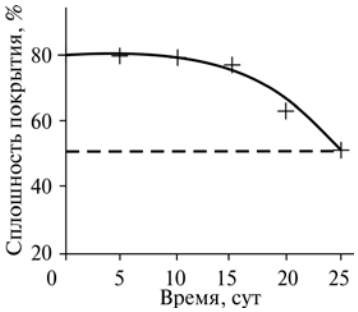


Рис. 2. Изменение сплошности покрытия по результатам испытаний на коррозионную стойкость. Среда испытаний – пары серной кислоты. Покрытие – слой серебра толщиной 8 мкм. Основа – сталь 45

ного сопротивления различных контактных соединений при нанесении на детали серебра. Видно, что такое покрытие толщиной 8...10 мкм позволяет снизить удельное сопротивление более чем в 2 раза. Покрытие алюминия и меди серебром технически осуществимо, но нерационально, так как достигнутый эффект незначителен (особенно для меди), хотя защитные свойства серебра значительно превышают этот показатель для меди. В силу изложенного серебрение используют в неответственных штепсельных разъемах.

Коррозионную стойкость защитных покрытий можно оценить по изменению сплошности нанесенного материала (рис. 2). Для тонких покрытий без последующей раскатки не удается получить сплошность выше 70...80 %, поэтому их можно рекомендовать для восстановительных операций изделий, работающих в неагрессивных средах.

Свойства материалов с увеличенной толщиной покрытий

Обычно такие покрытия имеют толщину 0,1...0,3 мм. Здесь же можно рассмотреть перспективные виды многослойных покрытий, имеющих суммарную толщину до нескольких миллиметров [1].

Для покрытий толщиной до 200...250 мкм растягивающие остаточные напряжения (рис. 3, *а*) достигают 600 МПа (покрытие твердым сплавом вольфрамовокобальтовой группы, наносимым на углеродистую сталь), что может вызвать снижение прочностных показателей деталей. Это в большей степени касается изделий, работающих при знакопеременных высокочастотных колебаниях (транспортные машины, вибростенды и др.). При этом напряжения нарастают в течение времени нанесения покрытия (рис. 3, *б*). По данным, приведенным в [2], образцы из стали 45 с толщиной 200 мкм покрытием железом показали снижение усталостной прочности до 22 %. После алмазного выглаживания покрытия этот показатель восстановился, что позволило успешно применять

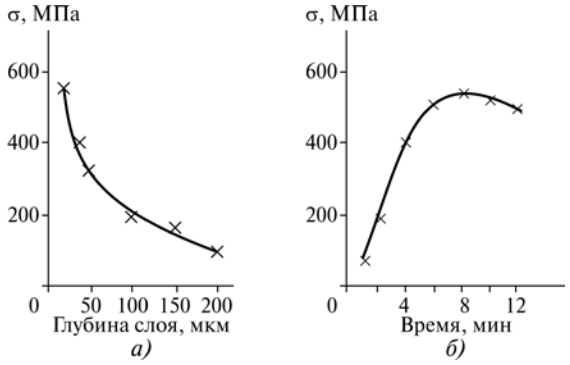


Рис. 3. Остаточные напряжения в поверхностном слое:
а – изменение по глубине покрытия; *б* – изменение в поверхностном слое в зависимости от времени нанесения покрытия. Инструмент – твердый сплав; деталь – углеродистая сталь

упрочненные детали при различных условиях эксплуатации. С увеличением длительности обработки (см. рис. 3, *б*) прочностные показатели снижаются, что требует назначать цикл упрочнения не более 1...2 мин на каждый упрочняемый участок.

Механические свойства деталей с покрытиями, применяемыми для восстановления геометрии при ремонте изделий

При восстановлении деталей могут использоваться покрытия толщиной в несколько миллиметров. Так, в [2] приведены сведения о получении на стали Х12М слоя меди М1 толщиной 1,3 мм.

Сплошность покрытия (рис. 4) оказывает существенное влияние не только на эффективность антикоррозионной защиты, но и на стойкость поверхностного слоя у инструмента, адгезию к основе (рис. 4, *а*) при толщине слоя покрытия более 80 мкм [3].

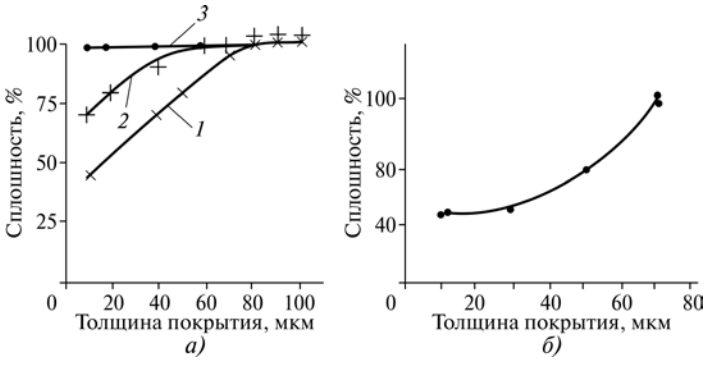


Рис. 4. Сплошность покрытия:
а – из латуни по стали: *1* – стержневым инструментом (скорость роста покрытия 1,5 мг/мм²); *2* – порошковым материалом (интенсивность покрытия 1 с/мм²); *3* – порошковым материалом с раскаткой покрытия роликом; *б* – из твердого сплава по стали (энергия импульса 1 Дж)

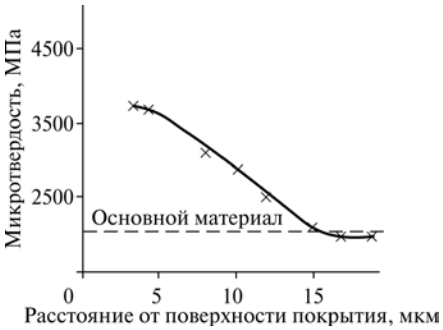


Рис. 5. Микротвердость хромистой стали после покрытия хромовым слоем толщиной 19 мкм. Ток короткого замыкания – 6,4 А; скорость перемещения инструмента – 1...1,2 мм/с

Можно получить стержневым инструментом (кривая *1* на рис. 4, *а*) сплошное покрытие медным сплавом по стали. Применение порошкового материала (кривая *2*) позволяет ускорить процесс и получить качественное покрытие при его толщине более 60 мкм. Попытки достичь хорошей сплошности слоя твердого сплава (рис. 4, *б*) за счет увеличения толщины слоя до 70 мкм оказались неприемлемыми, так как после получения слоя более 15...20 мкм образуются местные неровности, устранение которых механической обработкой делают процесс ЭИЛ нерентабельным.

Микротвердость покрытий (рис. 5) зависит от свойств материала инструмента и может в 1,5...2 раза превышать данный показатель исходного материала детали. По данным работы [2], это увеличивает износостойкость изделий до 4...5 раз.

В [3] для повышения толщины покрытия чугуна по стали или чугуну применяют многослойное нанесение материала, последовательно накладывая сталь или чугун.

Восстановление чугунных деталей стальным покрытием не всегда возможно, так как получение исходных свойств поверхности требует нанесения материалов, аналогичных изношенным при эксплуатации (хотя бы с наружной стороны детали). Попытки нанести толстые слои из чугуна на заготовки из такого же материала оказались неудачными, так как отбеленный чугун с развитой сеткой трещин интенсивно разрушался.

Металлографические исследования показали, что отбеленный слой формируется при повышенной температуре и при наличии высокого содержания углерода, что соответствует результатам других исследований в этой области. Характеристики слоев зависят от энергии импульсов. Так, глубина диффузии углерода при нанесении на чугун СЧ40 такого же материала импульсами 2 Дж составляет до 0,2 мм, содержание углерода в рассматриваемых материалах – 3...3,3 %. При этом расчетная температура поверхности составляет 1500... 1600 К, а на глубине более 20 мкм – около 2000 К. Содержание углерода в покрытии из стали 3 (стандартное значение (0,3 ± 0,5) % изменяется от 0,25 до 2...2,5 % (рис. 6).

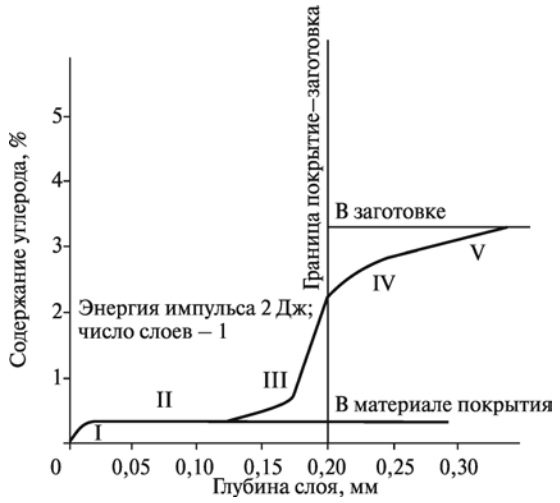


Рис. 6. Содержание углерода при покрытии чугуна сталью

Исследование свойств покрытий показало (рис. 6), что дефектный слой образуется при содержании углерода около 3,5 % при температуре выше 1400 К. При тонком покрытии чугуном отбеленный слой практически не выходит на поверхность и располагается на глубине более 0,03...0,05 мм. При стальном покрытии отбеленный чугун не выявлен по всей глубине покрытия и в поверхностном слое заготовки чугуна. Однако при этом содержание углерода в покрытии может оказаться ниже, чем это требуется по условиям эксплуатации. На поверхности (участок I на рис. 7) количество углерода меньше, чем в малоуглеродистой стали покрытия, что объясняется его выгоранием при переносе перегретой капли с анода. Далее (участки II и III) содержание углерода стабилизируется и затем начинает возрастать за счет обратной диффузии в покрытие из заготовок (участок III). На границе покрытие–заготовка содержание углерода значительно ниже, чем в заготовке (участок V), а обедненный участок IV может иметь глубину, соизмеримую с толщиной покрытия.

Определена предельная энергия импульса, обе-

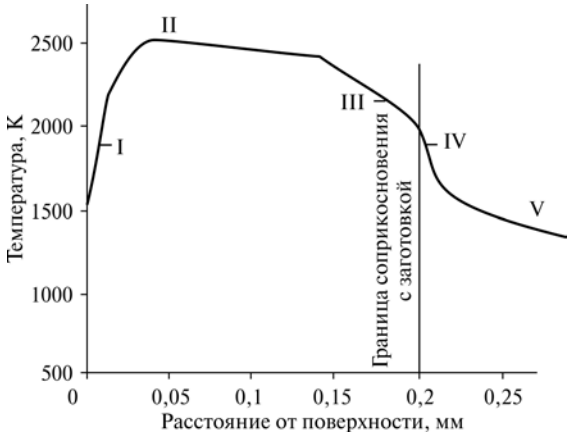


Рис. 7. Изменение температуры в капле и в приграничной зоне заготовки

спечивающего получение качественного покрытия из чугуна на заключительном этапе процесса. Выбор (или расчет) энергии импульса позволяет назначить напряжение, оценить технологические показатели процесса восстановления деталей из чугуна. Рекомендации по выбору энергии импульса приведены в табл. 1.

Результаты исследований, приведенные в табл. 1, показывают, что для единичного слоя чугуна следует выбирать режимы с незначительной энергией импульса и выполнять нанесение слоев с ограниченной скоростью перемещения инструмента вдоль заготовки.

Из табл. 1 видно, что образование отбеленного чугуна вызывает появление сетки трещин, которые нецелесообразно удалять последующей механической обработкой, так как их глубина соизмерима с толщиной нанесенного покрытия, а при высокой хрупкости слоя сложно гарантировать отсутствие новых дефектов, нарушающих качество восстановленного изделия.

Таблица 1

Предельная энергия импульса для получения чугунного покрытия

Толщина чугунного слоя, мм	Энергия импульса, мкДж	Характеристика слоя	
		Наличие отбеленного слоя	Наличие микротрещин
0,1	0,22	Отсутствует	Отсутствуют
	0,31	-»-	-»-
	0,5	-»-	-»-
	0,8	-»-	-»-
0,2	0,31	-»-	-»-
	0,5	Случайное проявление	-»-
	0,8	Фрагментальное проявление	Незначительное
0,3...0,45	0,5	Наблюдаются отдельные участки	-»-
	0,8	Прерывистые участки	Отдельные микротрещины на глубину до 0,5 толщины
	1,0	Значительные участки	Сетка трещин на глубину до 0,2 мм

Для обеспечения требуемого качества используется многослойное покрытие, в котором толщина каждого слоя не превышает 0,3...0,45 мм. При этом в качестве промежуточных применяют слои из малоуглеродистых сталей, снижающих содержание углерода на пограничных участках зоны восстановления за счет диффузии части углерода в сталь. Используя последовательное наращивание покрытия через слои стали, удается избежать снижения качества восстанавливаемых изделий и повысить общую толщину слоя до 1,5 мм. При этом сохраняется бездефектная подповерхностная зона из чугуна. Нанесение слоев выполняется так, чтобы наружный слой был износостойким (из чугуна). Расчеты и проведенные эксперименты показали, что скорость перемещения электрода составляет не более 1,0 мм/с.

Были проведены исследования по уменьшению припуска на окончательную обработку путем механического выравнивания поверхности после нанесения промежуточных слоев, что позволило повысить остаточную толщину покрытия на 10...20 %. Припуск на обработку зависит от технических требований к деталям с покрытием. Установлено, что наличие углублений от лунок после ЭИЛ улучшает смазку контактных поверхностей в узлах трения, а площадь соприкосновения опорных участков может без утраты требуемой контактной прочности снижаться до 50 %. Это позволяет заметно повысить возможности технологии ЭИЛ при восстановлении геометрических размеров деталей, снизить трудоемкость окончательной обработки.

При необходимости удаления всех микронеровностей покрытий приходится терять до 50 % нанесенного слоя. При возможности сохранения опорной поверхности в пределах 50 % от общей площади сопряжения припуск становится в 2–3 раза меньше. При этом возможности метода по увеличению толщины качественного слоя возрастают.

Для повышения толщины слоя чугунного покрытия предложено изменять состав слоев в следующей последовательности. Если требуется наложить слой чугуна на стальную заготовку, сначала наносят допустимый слой чугуна. Если его толщины недостаточно, то этот слой покрывают малоуглеродистой сталью (толщина до 0,3 мм), после чего снова наносят чугун до получения заданной толщины с учетом припуска под окончательную обработку.

При этом расчет нанесения выполняют в следующей последовательности. При нанесении чугуна на чугунную заготовку сначала выполняют покрытие малоуглеродистой сталью, далее используют чугун. Если требуется увеличить толщину, то далее наносят стальное покрытие, но в конце используют чугунный слой с толщиной, превышающей на 0,3...0,45 мм припуск на чистовую операцию удаления макронеровностей.

Свойства легированных слоев и покрытий, полученных с применением химических процессов

Для легирования и упрочнения поверхностного слоя деталей применяют подповерхностное ЭИЛ титановым стержневым электродом в среде жидкого азота, что позволяет сформировать в этом слое высокопрочные нитриты титана, значительно повышающие износостойкость режущего инструмента [4].

При нанесении на детали из алюминиевых сплавов тугоплавких материалов (стали, чугуна) происходит разрушение подповерхностного слоя. Для получения

качественных покрытий требуется химическое удаление естественной пленки на алюминии [5, 6].

Процесс нанесения покрытий электроэрозионным методом на алюминиевые сплавы под слоем флюса отличается от процесса традиционного ЭИЛ в воздушной или газовой среде. Основным отличием является наличие в зоне плавления и образования покрытия четырех взаимодействующих многокомпонентных фаз: расплавленного флюса, расплавленного металла анода, расплавленного металла катода и газа (плазмы), образующегося в канале во время разряда. Кинетика процесса осложняется тем, что взаимодействие основных компонентов может протекать как через плазму дуги, так и при непосредственном соприкасании конденсированных фаз: расплавленный металл анода – расплавленный флюс – расплавленный металл катода – расплавленный металл анода. Эти обстоятельства затрудняют расчет параметров физико-химических процессов, влияющих на толщину, состав и свойства формируемого покрытия, что, в свою очередь, затрудняет расчет режимов обработки.

Схему процесса электроэрозионного нанесения металлических покрытий под слоем флюса можно представить в следующем виде (рис. 8).

На первом этапе происходит зарядка конденсаторов генератора импульсов. При этом по мере увеличения напряженности электрического поля между электродами: анодом *1* – инструментом (ЭИ) и катодом *4* – заготовкой, покрытой прочной оксидной пленкой *3*, пространство в зазоре *s*, заполненное флюсом *2*, ионизируется и образуется плазменный канал проводимости *6* (рис. 8, *а*, *б*).

В момент, когда основная часть оксидной пленки растворяется флюсом, а напряженность электрического поля становится достаточной, между анодом и катодом через канал проводимости возникает искровой разряд, который оказывает на металл импульсное тепловое и механическое воздействие (рис. 8, *б*). Поток электронов *7* и поперечное магнитное поле создают высокое давление в плазменном канале разряда, что приводит к локальному нагреву зоны ЭИЛ. Среднее значение длительности импульса составляет несколько десятков микросекунд (50...250 мкс), а плотность энергии может достигать сотен тысяч килокалорий на квадратный миллиметр. Поэтому металл в зоне *9* быстро перегревается до высоких температур, образуя зону расплавленного металла (рис. 8, *в*).

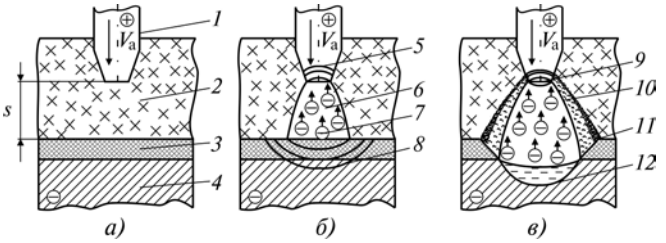


Рис. 8. Схема процесса ЭИЛ под слоем флюса:
а – действие на пленку активизирующего флюса; *б* – образование канала проводимости и пробой межэлектродного промежутка; *в* – выброс с электрода металла покрытия и осаждение его на заготовку; *1* – ЭИ; *2* – активирующий флюс; *3* – оксидная пленка (Al_2O_3); *4* – катод-заготовка; *5* – изотермы на аноде; *6* – плазменный канал разряда; *7* – поток электронов; *8* – изотермы на катоде; *9* – расплавленный металл на аноде; *10* – расплавленный флюс; *11* – полурасплавленный флюс; *12* – зона расплавленного металла на катоде; V_a – направление движения анода

Между электродами происходит обмен тепловой энергией, и поверхность заготовки интенсивно нагревается, изотермы *8* смещаются в сторону нагрева вплоть до получения на катоде жидкого металла *12*. В процессе нагрева заготовки вследствие разных коэффициентов линейного расширения металла и оксидной пленки в последней образуются мельчайшие трещины.

Под действием энергии разряда происходит интенсивное плавление флюса *10*, находящегося в зоне разряда. Расплавленный флюс, препятствуя восстановлению сплошности, нарушенной образованными трещинами, оказывает химическое воздействие на оксид алюминия, покрывающий поверхность заготовки, частично растворяет его и выводит в шлак, очищая таким образом микрованну от тугоплавкого Al_2O_3, оказывающего неблагоприятное воздействие на протекание процесса и свойства формируемого покрытия. Расплавленный флюс и находящийся над его поверхностью неполностью расплавленный флюс *11* образуют так называемый “защитный купол”, препятствующий проникновению газов из окружающей среды, вызывающих окисление металла.

Сформированные чугунным электродом-инструментом покрытия оказались достаточно равномерными, и их толщина составила в среднем 30...50 мкм.

Характеристики поверхностного слоя после ЭИЛ

Качественные и количественные изменения показателей поверхностного слоя и покрытия при ЭИЛ различными материалами приведены в табл. 2. Здесь рассмотрены варианты ЭИЛ для различных технологических режимов.

Заключение

Изучение эксплуатационных характеристик и прочностных показателей покрытий, полученных ЭИЛ, дает возможность обоснованно выбрать область рационального использования и приемлемые режимы обработки, отвечающие требованиям разработчиков современной техники. Разработанные методы многослойных покрытий и ЭИЛ в комбинации с химическими преобразованиями позволяют значительно расширить область применения электроэрозионных процессов.

Таблица 2

Изменение эксплуатационных свойств изделий с электроэрозионным легированием и покрытием в воздушной среде

Материал заготовки	Режим ЭИЛ	Изменение показателей поверхностного слоя и покрытия				Примечание
		Микротвердость, МПа	Изменение количества легирующих элементов, %	Остаточные напряжения, МПа	Усталостная прочность, МПа	
Конструкционная сталь с покрытием:						
чугуном	Средний	$(14...15)\cdot10^3$	Образование белого слоя толщиной до 2...10 мкм	Нет информации	–	–
сталью	Средний	$(15...20)\cdot10^3$	Образование белого слоя толщиной до 25 мкм	38...74 (растягивающие)	20...22 (сталь 45)	Возможно снижение усталостной прочности на 22...26 %, а также повышение усталостной прочности на 6,5 %
графитом	Средний	$(14...15)\cdot10^3$	Образование белого слоя толщиной до 10...25 мкм	30...70 (растягивающие)	20...22 (сталь 45)	–
твердым сплавом	Средний	$(32...36)\cdot10^3$	Покрытие содержит 100 % вольфрама	340...590 (растягивающие)	25...28 (сталью)	–
серебром	Мягкий	Не изменяется	Не исследовалось	Не исследовались	Влияния не установлено	Переходное сопротивление снижается
Инструментальные стали с покрытием:						Прочность оценивалась по стойкости инструмента. Обработка в среде жидкого азота. Испытания проводились при обработке ст 45
титаном ОТ4	Мягкий	$(12...15)\cdot10^3$	Наличие до 1,4 % кислорода и до 5,0 % азота, нитридов	Не изменились	Возросла в 2...5 раз	
твердым сплавом	Средний	$(30...35)\cdot10^3$	Покрытие содержит около 100 % вольфрама	25...70 (растягивающие)	Стойкость возросла в 1,5...2 раза	
Восстанавливаемые детали из:						
стали	Жесткий	$(12...15)\cdot10^3$	Науглероживание покрытия, закалка на всю толщину покрытия	Растягивающие напряжения	Снижение усталостной прочности на 10...15 %	Покрытие сталью
чугуна	Жесткий	$(12...15)\cdot10^3$	Науглероживание всего поверхностного слоя	Растягивающие напряжения	Исследования не проводились	–
Алюминиевые сплавы с чугунным покрытием	Средний	$(8...10)\cdot10^3$	В чугуне до 20 % алюминия	Исследования не проводились	Исследования не проводились	ЭИЛ с химическим воздействием на поверхность обработки
Жаропрочные сплавы с алюминиевым покрытием	Средний и мягкий	$(8...10)\cdot10^3$	В покрытии имеется 2...3 % железа	Не изменяется	Не изменяется	Жаростойкость сплавов возросла до температуры 1400 К (на 10...15 % по сравнению с образцами без покрытия)
Титановые сплавы с алюминиевым покрытием	Средний и мягкий	$(8...10)\cdot10^3$	В алюминии имеется до 11 % титана	Исследования не проводились	Исследования не проводились	Исключается операция термодиффузионного отжига. Жаростойкость возросла в 1,8...2,5 раза
Медь с хромовым покрытием	Мягкий	$(3...4,5)\cdot10^3$	В хроме имеется 4...7 % меди	Исследования не проводились	Исследования не проводились	Стойкость на изгиб образцов с покрытием возросла на 28...30 % по сравнению с образцами без покрытия

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Фатыхова Г.М., Смоленцев В.П., Уваров М.А.** Динамическая модель формирования покрытий при комбинированной обработке // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. № 6. С. 43–47.

2. **Бутовский М.Э.** Нанесение покрытий и упрочнение материалов концентрированными потоками энергии. Ч. 1. М.: ИКФ «Каталог», 1990. 346 с.

3. **Бондарь А.В., Фатыхова Г.М., Смоленцев Е.В.** Обеспечение качества при многослойных комбинированных покрытиях металлов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. № 8. С. 14–16.

4. **Пат. 2333823** (RU). Криогенно-эрозионный способ упрочнения поверхностного слоя / В.П. Смоленцев, А.Ю. Сухочев, Е.В. Лунев, А.М. Гренькова. 2008. Бюл. № 26.

5. **Смоленцев В.П., Перова А.В., Бондарь А.В.** Применение алюминиевых сплавов с покрытием при изготовлении технологической оснастки // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 9. С. 39–42.

6. **Перова А.В., Смоленцев В.П.** Механизм нанесения покрытий на алюминиевые сплавы электроэрозионным методом // Известия ОрелГТУ. 2008. № 4-4/272 (550). С. 8–12.

УДК 621.78.01 + 621.793.18

А.А. Шматов *(Белорусский национальный технический университет, г. Минск)*
E-mail: shmatov@cosmostv.by

Реализация механизмов упрочнения инструментальных материалов при термогидрохимической обработке

Представлены результаты разработки методологических принципов создания термогидрохимической обработки (ТГХО) инструментальных материалов. Процесс ТГХО включает химическую обработку поверхности в специальной вододисперсной среде и термообработку. Исследованы антифрикционные свойства, структура и напряженное состояние инструментальных материалов, подвергнутых ТГХО. Разработанная технология позволяет повысить стойкость стальных, твердосплавных и алмазных инструментов в 1,3...8 раз по сравнению с необработанными.

Ключевые слова: *инструментальные материалы, упрочнение, твердосмазочное покрытие.*

The results of development for the methodological principles of creating thermohydrochemical treatment (THCT) for tool materials are presented in the paper. The process involves the chemical treatment of surface in an special aqueous nano-sized suspension and subsequent heat treatment. The antifriction properties, structure and stress state of tool materials, subjected to THCT process, are examined. Developed technology permits increasing the wear resistance of steel, carbide and diamond tools by the factor of 1,3–8 in comparison with untreated its.

Keywords: *tool materials, strengthening, solid-lubricant coating.*

Введение

Проблема повышения долговечности инструментов, технологической оснастки и деталей машин остается по-прежнему актуальной. Решить ее можно путем применения различных способов упрочнения. Наибольший научный и практический интерес в этом плане представляет низкотемпературный процесс термогидрохимической обработки (ТГХО), поскольку он отличается высокой эффективностью и производительностью, применим для готовых к эксплуатации изделий из различных материалов [1–7].

Несмотря на достигнутые успехи в области упрочнения инструменты являются наиболее слабым звеном всего технологического процесса изготовления деталей машин и изделий. В этой связи разработка научной методологии создания новых технологий упрочнения инструментальных материалов является важной составляющей высокоэффективного развития отечественной техники и промышленности.

В статье рассмотрены принципы разработки технологии термогидрохимической обработки инструментальных материалов, механизмы и характер их упрочнения, примеры реализации процесса ТГХО.

Методологические принципы создания технологии ТХГО инструментальных материалов

Анализ механизмов и методов упрочнения инструментальных материалов. Современные представления об упрочнении материалов строятся на основе двух основных подходов**:** энергетического [8] и структурно-хими-

Рис. 1. Классификация структурно-энергетических механизмов упрочнения инструментальных материалов

ческого [9–16]. В настоящей работе впервые предложена классификация структурно-энергетических механизмов упрочнения инструментальных материалов (рис. 1).

Согласно теории Дж. Мартина, Р. Доэрти, С.Т. Конобеевского и др. о стабильности микроструктур металлических систем максимально улучшенными свойствами обладают материалы с метастабильными микроструктурами [8, 11, 17]. Сплав может иметь единственную стабильную и бесконечное множество нестабильных микроструктур. Поскольку сплав термодинамически нестабилен, структура может изменяться со временем и температурой; в этом случае теряются все ее преимущества. Те микроструктуры, которые длительно выдерживают нестабильность в различных условиях, считаются высокометастабильными. При нагреве их термическая устойчивость определяется температурой начала превращений в менее желательные структуры. Нестабильность структуры может быть вызвана изменением химической свободной энергии, влиянием энергии деформации и поверхностей раздела, влиянием энергии электромагнитных источников и др. [8]. В целом отмечены два пути формирования метастабильных микроструктур: 1) созданием избыточной свободной энергии материала и окружающей среды; 2) созданием избыточной свободной энергии внешней и внутренней поверхностей раздела инструментального материала. Движущей силой изменения микроструктуры является уменьшение свободной энергии атомов ΔF, но для перехода в стабильное состояние им требуется преодолеть энергетический барьер и затратить избыточную свободную энергию активации $\Delta F_А$. Чем больше прирост энергии $\Delta F_А$, тем более нестабильны атомы; они находятся в активированном состоянии. Свободная энергия системы и поверхности зависит от различных факторов: температуры, давления, химической концентрации и др. [8, 17]. Поэтому чтобы получить избыточную свободную энергию $\Delta F_А$, создают наибольшие градиенты температур, напряжений, химических концентраций в материале и внешней среде. Причем эти процессы должны быть скоротечны [8].

На основании указанного автором предложена гипотеза о том, что прироста свободной энергии можно достичь также при быстрой циклической смене параметров процесса (температуры, напряжений, давления, химических концентраций, др.) даже с невысокими их градиентами. Например, высокометастабильные структуры материалов можно сформировать при термоциклической парожидкой трансформации (ПЖТ) или кипении вододисперсной среды. Повышения свободной энергии поверхности раздела можно еще достичь за счет поверхностного насыщения материала различными дефектами решетки (вакансиями, дислокациями и др.) и атомами легирующих элементов, а также созданием многофазной и сильно измельченной (нано-) структуры (см. рис. 1).

В основе структурного упрочнения металлических и керамических материалов с кристаллической структурой лежит дислокационная теория, согласно которой упрочнение есть результат взаимодействия дислокаций с препятствиями различного порядка: дислокациями, элементами субструктуры, границами зерен, растворенными атомами, дисперсными частицами [14, 18]. Повышение прочностных характеристик создается торможением дислокаций комбинацией указанных препятствий, а увеличение надежности (вязкости разрушения, пластичности) – за счет огибания регулярно расположенных дисперсных частиц движущимися дислокациями при равномерном распределении их в объеме и за счет затруднения развития хрупкой микротрещины в сильно измельченных зернах и субзернах, границы которых изменяют направление движения трещины.

Повышение прочности металлических материалов достигается за счет трения кристаллической решетки силами Пайерлса–Набарро (σ_0) [18] или уровнем структурных напряжений решетки ($\Delta\sigma_н$) [19], а также суммарным вкладом твердорастворного $\Delta\sigma_{т.р}$, дислокационного (деформационного) $\Delta\sigma_д$, зернограничного $\Delta\sigma_з$, субструктурного $\Delta\sigma_с$ и дисперсионного $\Delta\sigma_{дисп}$ упрочнения. В работах [18, 19] отмечено различное влияние на упрочнение железоуглеродистого сплава его структуры (перлита, феррита и мартенсита), тем не менее расчет зернограничного и субструктурного упрочнения ведется по размеру зерна или субзерна (табл. 1) на основании формулы Холла–Петча. Поскольку существуют различные формы структурных составляющих, например у мартенсита: реечный и пакетный, у перлита: пластинчатый и зернистый, что определенно влияет на прочность сплава, предложено учитывать это упрочнение как «формоструктурное» ($\Delta\sigma_{форм}$). В работе [19] оно обозначается как «структурные особенности матричной фазы». Этот дополнительный механизм упрочнения можно оценивать размером пластин d мартенсита и перлита наряду с долей их распределения в матрице f.

Согласно Оровану [14] физический смысл упрочнения состоит в том, что прирост предела текучести $\Delta\sigma_т$ в сравнении с идеальным бездефектным материалом — это сумма вкладов действующих механизмов упрочнения:

$$\Delta\sigma_т = \Sigma\Delta\sigma_i = \Delta\sigma_н + \Delta\sigma_{т.р} + \Delta\sigma_д + \Delta\sigma_з + \Delta\sigma_с + \Delta\sigma_{дисп} + \Delta\sigma_{форм}.$$

С другой стороны, максимальной прочностью обладают бездефектные монокристаллы и наноматериалы, имеющие минимальное количество дислокаций в кристаллической решетке [12, 17, 18], а увеличение надежности можно обеспечивать путем чередования структурных зон с различной плотностью дислокаций,

Таблица 1

Структурные механизмы упрочнения стали (0,25 %С) по теории дислокаций [18, 19]

Механизм упрочнения	Структура	Компоненты механизма упрочнения
За счет напряжений решетки ($\Delta\sigma_н$)	Феррит + перлит	Изменение параметров кристаллической решетки матрицы на основе: феррит + перлит, мартенсит, пр.
	Мартенсит	
Твердорастворный ($\Delta\sigma_{т.р}$)	Мартенсит	Легирование феррита
	Мартенсит	Легирование мартенсита
Дислокационный ($\Delta\sigma_д$)	Феррит + перлит	Дислокации в феррите ($\rho = 10^7...10^8$)
	Мартенсит	Дислокации в мартенсите ($\rho = 10^{10}...10^{12}$)
Зернограничный ($\Delta\sigma_з$)	Феррит + перлит	Размер зерен
	Мартенсит	Размер мартенситных пакетов, двойников
Субструктурный ($\Delta\sigma_с$)	Феррит + перлит	Размер субзерен
	Мартенсит	Размер субзерен в мартенситном пакете
Дисперсионный ($\Delta\sigma_{дисп}$)	Феррит + перлит	Перлитная составляющая
	Мартенсит	Дисперсные карбиды в феррите и отпущенном мартенсите

например, в нанокомпозитах, где в бездислокационных нанозернах отсутствуют очаги образования микротрещин, а развитие трещин затрудняется при формировании несплошных покрытий и материалов с дискретной, мозаично-дискретной и наноструктурой [12, 17–22]. Все изложенное не противоречит теории дислокаций.

Помимо дислокационного механизма существуют другие структурные механизмы упрочнения инструментальных материалов, связанные с поверхностными процессами трения и коррозии. Согласно современным теориям трения и износа: молекулярно-механической, адгезионно-деформационной, молекулярно-атомистической, дислокационно-вакансионной и др., сопротивляемость изнашиванию можно повысить двумя путями: 1) снижением прочности адгезионной связи в узле трения; 2) увеличением твердости трущейся поверхности [10, 11, 23]. Первый путь реализуется (см. рис. 1) насыщением поверхности вакансиями (более 10 %), когда по теории Бернала любое твердое тело приобретает свойства жидкости; нанесением твердосмазочных покрытий из наноразмерных и слоистых материалов; введением в зону трения этих твердосмазочных компонентов, а также поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые снижают адсорбционную прочность твердого тела (эффект Ребиндера) и др. Второй путь реализуется при формировании оксидной пленки определенных состава и структуры (эффект Роско) и другими способами повышения твердости поверхности инструмента.

При трении следует учитывать температурный фактор, когда при определенной температуре: 1) скачкообразно возрастает скорость коррозии и идет диффузионное перераспределение элементов в матрице, приводящее к износу инструмента; 2) происходит деструкция смазочного материала, в результате чего теряются его антифрикционные свойства [23]. В этом случае инструментальные сплавы следует защищать и легировать коррозионно-стойкими металлами и соединениями, а также использовать другие меры защиты (см. рис. 1).

Приведенные выше механизмы упрочнения реализованы в технологических, металлургических и специальных методах изготовления и эксплуатации инструментов. На основании анализа [1–23] составлена классификация основных методов упрочнения инструментов (рис. 2). Из нее видно, что использование конструкторско-эксплуатационных методов также позволяет повысить конструкционную прочность инструментов.

Научные принципы и подходы, положенные в основу создания ТГХО:

1. Согласно теории Дж. Мартина, Р. Доэрти, С.Т. Конобеевского максимально улучшенными свойствами обладают стали и сплавы с метастабильными микроструктурами, которые получают при значительных градиентах температур и напряжений, химическом градиенте, при большой развитости поверхностей раздела, при интенсивной пластической деформации и других воздействиях [8, 12, 17]. Классическим низкотемпературным способом получения метастабильных структур является процесс безэлектролизного осаждения из сильно пересыщенных водных растворов [8, 26]. Главным преимуществом перед другими процессами формирования метастабильных структур, например под влиянием энергии интенсивной пластической деформации (ИПД), высокотемпературного химического градиента высокоскоростного охлаждения и нагрева, большого температурного градиента, является то, что данный способ химического осаждения может применяться при температурах ниже начала структурных (разупрочняющих) превращений и позволяет сохранять размеры изделий в допустимых пределах; применяется для готовых изделий после финишной обработ-

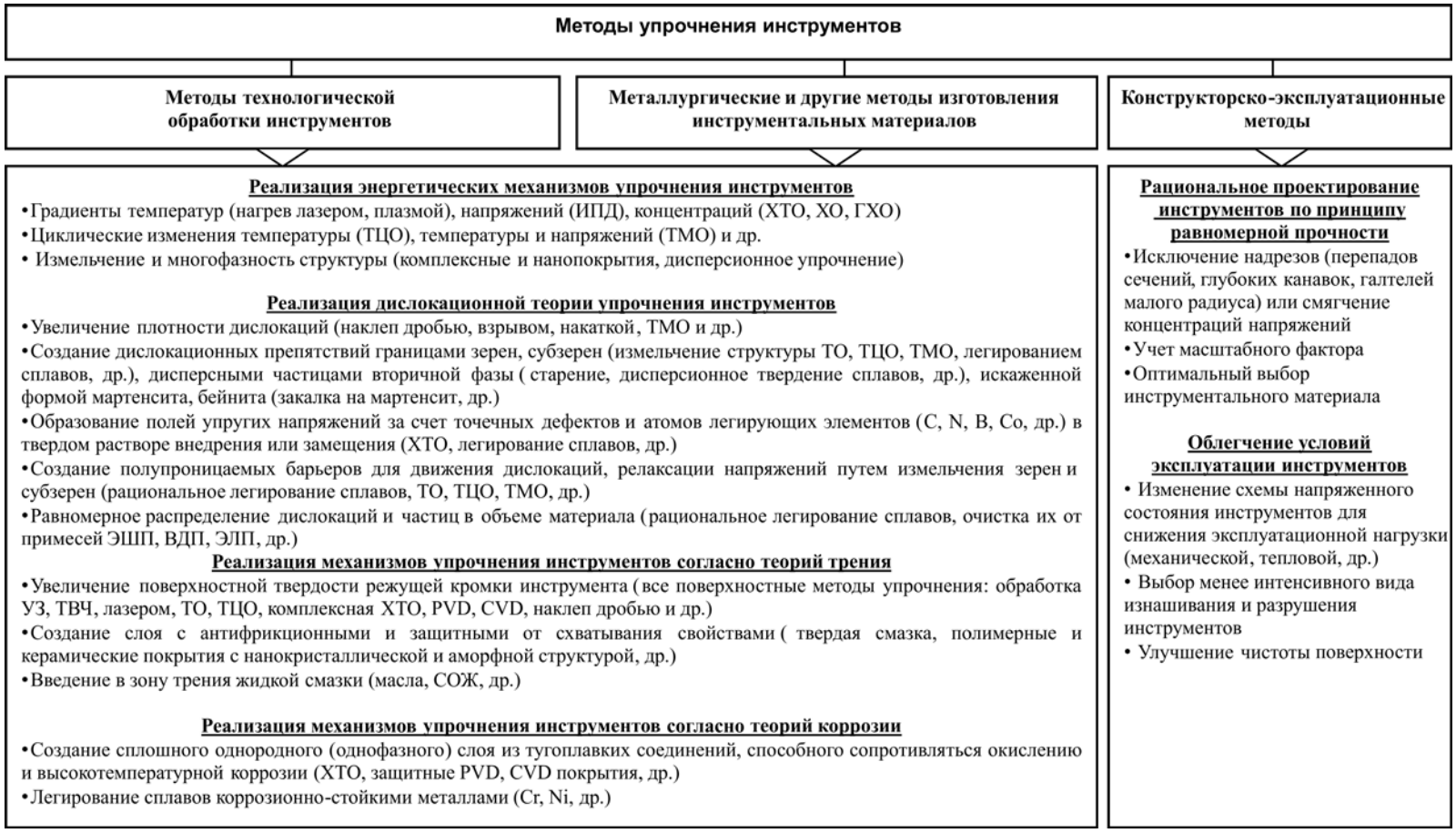


Рис. 2. Технологические и конструкторско-эксплуатационные методы упрочнения инструментов

ки. При этом способе отпадает необходимость последующей высокотемпературной термообработки, когда при нагреве выше 0,3...0,6 $T_{пл}$ разрушаются многие из наиболее метастабильных структур [8, 17]. В условиях сверхвысокой химической нестабильности, присущей процессу бестокового осаждения и другим известным способам: vaposol (осаждение из паровой фазы на сильно охлажденную подложку), liquisol (закалка разбрызгиванием капель расплава на холодную подложку с высокой теплопроводностью), возможно формирование аморфной или нанокристаллической структуры. Безэлектролизное осаждение металла Me представляет собой синтез или химическое восстановление ионов Me^{+n} в присутствии катализатора по реакции [24–27]

$$Me^{+n} + ne^{-} \text{ (восстановитель)} \rightarrow Me^{0}.$$

Роль катализатора первоначально выполняет металлическая подложка из Fe, Ni, Co, Al и др., поверхность которой имеет избыточную свободную энергию, а в дальнейшем – образовавшееся покрытие. Каталитическое действие подложки обусловлено правилом электроположительности: металл покрытия должен быть электроположительнее металла, на который осаждается. Поэтому число этих покрытий ограничено: можно осадить некоторые металлы (Ni, Co, Cu, Sn, Ag и др.), сплавы (Ni–Co, Ni–Sn и др.), их твердые растворы (Ni–P, Co–P, Ni–B, Co–W–P) [24–27] и соединения (PbS, CuS, SnS, PbSe и др.) [28]. При введении в состав металлического покрытия дисперсной фазы из сверхтвердых и антифрикционных материалов формируются комплексные химические покрытия (КХП); из-за малой растворимости и плохой адгезии этих компонентов в металлическом осадке их упрочняющий эффект невысокий. При нанесении покрытий на неметаллические материалы, которые не являются катализаторами, требуются специальная обработка (сенсибиляция) и активация поверхности. Поскольку безэлектролизное химическое покрытие формируется в результате поступления атомов при температурах ниже температуры кипения, то термическая активация в процессе роста покрытия менее значительна; неравновесное состояние осаждаемого материала обусловлено в основном градиентом химической концентрации сильно пересыщенных водных растворов [8].

При разработке технологии ТГХО в наибольшей мере используются термохимические источники воздействия на структуру инструментальных материалов, чтобы сформировать высокометастабильные структуры. Для предлагаемого процесса ТГХО свойственна сверхвысокая химическая нестабильность, созданная несколькими механизмами упрочнения (см. рис. 1): а) значительным градиентом химической концентрации дисперсной фазы в насыщающей среде; б) сильно развитой поверхностью элементов наноструктуры твердого осадка, образуемого как в насыщающей среде, так и на поверхности инструментальных материалов; в) парожидкой трансформацией, когда быстро повторяются превращения «жидкость ↔ пар» водной среды при температуре ее кипения.

2. ТГХО предназначена химически осаждать на поверхности различных материалов антифрикционные твердосмазочные покрытия, которые обладают резервными возможностями в жестких и катастрофических условиях эксплуатации инструментов и машин [10, 29]. Покрытия приобретают твердосмазочные свойства в случае, когда: а) созданы из материалов со слоистой поликристаллической структурой и со слабыми молекулярными связями: на базе графита, сульфидов, фосфидов, жирных кислот и др.; б) сформированы на основе наноструктурированных тугоплавких и сверхтвердых материалов; в) реализуется теория Бернала, согласно которой любое твердое тело приобретает свойства жидкости, если в кристаллической решетке содержится более 10 % вакансий; г) реализуется эффект Ребиндера при участии ПАВ, который ведет к пластифицированию поверхностного слоя и созданию положительного градиента механических свойств в зоне трения; д) реализуется эффект Киркиндала, который приводит к селективному растворению из сплава легирующих элементов вследствие различия их электрохимических потенциалов, в результате чего формируется квазижидкая пленка, снижающая коэффициент трения и фрикционный разогрев [11].

ТГХО является наиболее простым и универсальным методом получения твердосмазочных покрытий. С помощью этого метода можно создавать наноструктурированные покрытия на основе оксидов, сульфидов, карбидов, алмаза, других антифрикционных материалов и их композиций [1–7]. Наноструктурированные покрытия обладают сверхпластичностью, они облегчают разрыв адгезионных соединений в зоне трения; в то же время твердость наноматериалов из металлов и тугоплавких соединений возрастает 2...3 раза [12, 17]. Триботехнические свойства наноструктурированных покрытий сильно зависят от толщины слоя; оптимальной считается толщина от нескольких десятков до сотен нанометров [11, 29, 30]. Данные покрытия можно наносить на готовые к эксплуатации инструменты, поскольку в результате ТГХО сохраняется исходная структура материала (не разупрочняется); при этом конечные размеры и форма инструментов практически не изменяются. С другой стороны, в условиях интенсивной эксплуатации инструмента, когда в зоне трения отсутствует смазка или ее подача ограничена, наилучшим способом снижения трения его рабочей кромки является использование твердосмазочного покрытия, гарантирующего длительную работу инструменту.

3. Хотя сульфиды и оксиды обладают наилучши-

ми антифрикционными свойствами в атмосферных условиях, предпочтение отдается оксидам, поскольку они являются постоянной составляющей граничного слоя, образующегося при трении любого твердого тела [10]. Однако оксиды трения хрупкие [11], поэтому так важно иметь на поверхности сверхпластичные нанокристаллические оксиды. При формировании оксидной пленки определенных состава и структуры можно получить поверхностное упрочнение (эффект Роско) и снижение сопротивления сдвигу при трении (эффект Ребиндера), причем эффект Ребиндера наилучшим образом реализуется в присутствии ПАВ [10, 23, 31]. Согласно молекулярно-механическому и другим механизмам трения повышение износостойкости твердого тела можно достичь при сочетании двух названных выше эффектов: при высокой твердости поверхности материала и низкой прочности адгезионной связи. Использование оксидов в качестве компонентов процесса ТГХО отвечает требованиям его биосовместимости и экологической безопасности.

4. Для создания более высокого химического градиента целесообразно проводить процесс ТГХО в вододисперной насыщающей среде. Обязательными условиями образования дисперсной системы являются: 1) взаимная нерастворимость дисперсной фазы и среды (воды); 2) высокая раздробленность частиц дисперсной фазы, степень дисперсности δ которой есть величина, обратная среднему диаметру d частиц: $\delta = 1/d$, м$^{-1}$. Диспергирование грубодисперсных систем можно осуществлять химическим методом пептизации, добавляя пептизатор (диспергатор), которым может быть ПАВ, электролит или растворитель. Важно чтобы количество пептизатора было небольшое [32]. При ТГХО диспергирование водных грубодисперсных составов (суспензий) осуществляют при введении 5 % ПАВ, что позволяет за счет адсорбции ПАВ реализовать эффект П.А. Ребиндера, когда при многократном снижении прочности разрушаются твердые частицы, и реализовать теорию Б.В. Дерягина, когда в результате расклинивающего давления в тонких пленках и частичного образования адсорбционных слоев происходит постепенный переход суспензии в коллоидный раствор (гидрозоль) [10, 32–34]. ПАВ – это водорастворимые органические вещества, молекулы которых состоят из полярной и неполярной частей; при их выборе предпочтение отдается наиболее распространенным: сульфанолу, глицерину и др. [33, 35].

5. Основным механизмом формирования покрытия и переноса частиц в вододисперной среде, содержащей ПАВ, является мицеллоперенос материала [32, 34, 36, 37]. В присутствии ПАВ снижаются поверхностное натяжение и поверхностная энергия дисперсного раствора по сравнению с водой за счет уменьшения межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое веществ; наблюдается положительная адсорбция насыщаемого вещества на поверхности твердых тел и границе раздела фаз. Согласно теории И. Ленгмюра молекулы ПАВ, создавая мицеллы с насыщающим материалом, ориентируют их в плотном поверхностном слое твердого тела, создавая возможность контролируемого модифицирования поверхности мицеллами [34, 36, 37]. Массоперенос мицелл имеет место и в зоне трения, что существенно снижает изнашивание материалов [23].

6. Температура вододисперной насыщающей среды ТГХО должна быть максимально высокой, близкой к кипению, поскольку с повышением температуры ускоряется движение (смещение ΔX) дисперсных частиц. Согласно М. Смолуховскому [32] броуновское движение тем интенсивнее, чем выше температура, меньше размер частиц и вязкость среды:

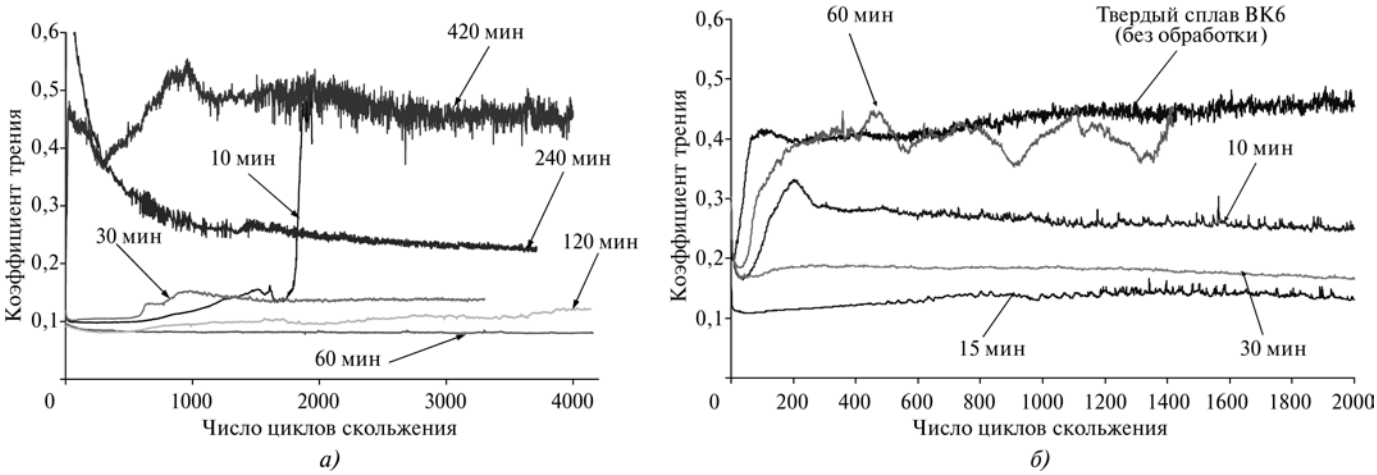
$$\Delta X^2 = \frac{RT}{N}\frac{\tau}{3\pi\eta r},$$

где ΔX – среднее смещение частицы; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль · К; T – температура; N – число Авогадро; τ – время смещения; η – вязкость среды; r – радиус дисперсной частицы.

7. Совмещение процессов химического и термоциклического воздействий при ТГХО ускоряет протекание физико-химических процессов; кипение вододисперсной среды можно рассматривать как термоциклическую смену ее агрегатного состояния. В кипящих водных средах идет активация поверхности материалов путем скопления вакансий и других дефектов кристаллической решетки, что увеличивает износостойкость изделий [11].

Объекты и методика исследований

Термогидрохимической обработке подвергали различные инструментальные стали: Р18, Р6М5 и У8, твердые сплавы Т15К6, ВК8 и алмазосодержащие материалы на бакелитовой и никелевой связке. Сам процесс ТГХО осуществляли путем проведения двух операций: а) гидрохимической обработки (ГХО) поверхности материалов при температуре 98...100 °С в течение 15... 300 мин в специально приготовленном вододисперсном составе на базе ультра- и наноразмерных порошков тугоплавких соединений и их смеси; б) термической обработки (ТО) путем нагрева до 120...1050 °С и выдержки в течение 30...60 мин в окислительной или защитной среде. Вододисперсную среду готовили путем введения в воду готовых наноразмерных частиц тугоплавких соединений либо по специальной технологии нанодиспергирования грубодисперсных частиц (до 5 мкм) тугоплавких соединений путем добавления 5 % водорастворимого ПАВ (сульфанола и др.) в водную



а) *б)*

Рис. 3. Влияние времени процесса ТГХО на коэффициент трения стали У8 (*а*) и сплава ВК6 (*б*) при сухом трении скольжения [1, 2]. Режим ТГХО: состав водной среды для ГХО на основе TiO_2 + MoO_3 + ПАВ; для У8 при ГХО T = 100 °С, без ТО; для ВК6 при ГХО T = 100 °С, при ТО T = 1000 °С. Условия испытаний: нагрузка 1 Н; длина хода (трека) 3 мм; скорость 4 мм/с

суспензию. Готовым считался рабочий состав с кислотностью pH 6...9, которую устанавливали и поддерживали путем дозированного введения NH_4OH. При проведении ГХО образцы помещали и выдерживали в ванне с готовым рабочим составом, нагретой до температуры процесса. Поверхность образцов предварительно обезжиривали и декапировали в 5...10%-м растворе серной кислоты в течение 1...2 мин. После каждой операции ГХО образцы промывали в воде. Изотермическую выдержку инструментальных материалов проводили в воздушной среде до 250 °С, выше этой температуры – под слоем флюса $SnCl_2$ или плавкого затвора B_2O_3.

Для изучения структуры инструментальных материалов, подвергнутых ТГХО, применяли микроструктурный, рентгеноструктурный и другие анализы. Тонкую структуру покрытий исследовали на атомно-силовом микроскопе Nanoscope 3D (Veeco, USA). Рентгеновские съемки поверхности выполнялись на дифрактометре ДРОН-3.0 в режиме сканирования по точкам в монохроматизированном CuK_α-излучении. Макронапряжения рассчитывались по методике одной съемки как сумма главных напряжений σ_1, σ_2 по формуле [38, 39]

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -E/\mu[(d_\perp - d_0)/d_0],$$

где E – модуль Юнга; μ – коэффициент Пуассона; d_0 – межплоскостное расстояние для ненапряженного материала; $d_\perp$ – среднее межплоскостное расстояние для напряженного материала в направлении, перпендикулярном к поверхности образца.

Определение триботехнических свойств стальной и твердосплавной поверхностей осуществляли на микротрибометре возвратно-поступательного типа (ИММС, г. Гомель) по схеме «подвижный шарик – неподвижная плоскость» при следующих условиях испытаний: нагрузка 1 Н; длина трека 3 мм, скорость 4 мм/с; пара трения: упрочненная плоскость – сталь ШХ15 (сфера диаметром 4 мм) [1–7]. Показатель относительной стойкости упрочненного инструмента определяли по формуле $K_W = t_2/t_1$, где t_1 – время работы (длина рабочего хода) исходного инструмента; t_2 – время работы упрочненного инструмента.

Результаты исследований

Процесс ТГХО имеет двойственный характер упрочнения: 1) на поверхности инструментальных материалов осаждается наноструктурированное твердосмазочное покрытие; 2) в подслое формируется зона макронапряжений сжатия [1–7].

Триботехнические исследования. В результате изучения влияния параметров процессов ТГХО на коэффи-

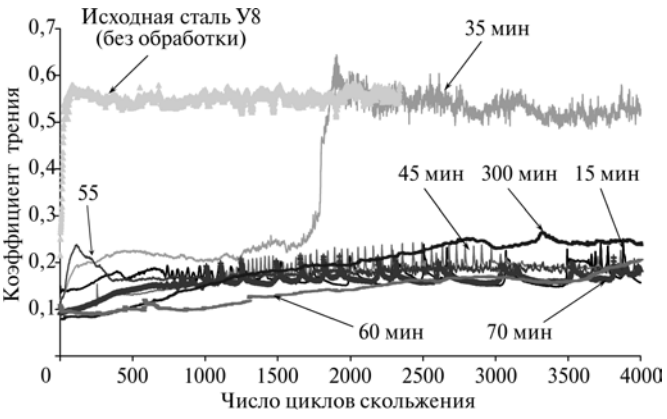


Рис. 4. Влияние времени процесса ТГХО на коэффициент трения стали У8 при сухом трении скольжения [7]. Режим ТГХО: состав водной среды для ГХО на основе SiC + ПАВ; ГХО для У8 при T = 100 °С. Условия испытаний: нагрузка 1 Н; длина хода (трека) 3 мм; скорость 4 мм/с

циент сухого трения поверхностей стали У8 и твердого сплава ВК6 (рис. 3, 4) установлен новый детерминированный по времени эффект упрочнения инструментальных материалов при циклической парожидкой трансформации внешней вододисперсной среды, содержащей ПАВ [1, 2, 7]. Это означает, что триботехнические свойства материалов повышаются только в начальный период циклической обработки, например для стали У8 при 50...70 мин, для сплава ВК6 при 15... 20 мин; затем с увеличением времени процесса рабочие характеристики материалов снижаются.

Оптимизация технологий ТГХО. В результате оптимизации процессов ТГХО стали У8 и твердого сплава ВК6 с помощью синтез-технологий определены технически оптимальные режимы и составы вододисперсных нанооксидных сред [1, 2]. Обработка инструментальных материалов по оптимальному режиму ТГХО позволяет снизить при отсутствии смазки коэффициент трения поверхности стали с 0,55...0,8 до 0,066 (в 8,3...12,1 раза), а твердого сплава – с 0,4...0,44 до 0,106 (в 3,8...4,1 раза) по сравнению с исходным состоянием (рис. 5). Выявлены новые особенности процессов ТГХО: 1) полученные покрытия имеют преимущества перед известными ионно-лучевыми и другими твердосмазочными покрытиями [29], поскольку не требуют приработки и сохраняют минимальные значения коэффициента трения при сухом скольжении в течение всего времени эксплуатации; 2) нанокомпозитные структуры термически стабильны и после нагрева до 1035... 1050 °С по коэффициенту трения покрытия на их основе мало уступают нанопокрытиям, полученным в вододисперсной среде [1–7]. Высокие твердосмазочные свойства покрытий и характер их изнашивания [6] свидетельствуют о реализации в процессе ТГХО бездиффузионного механизма сверхпластичности [17].

Структурные исследования. Термогидрохимические (ТГХ) покрытия на стали и твердом сплаве имеют схожую структуру поверхности, состоящую из неоднородных по цвету и форме нанокристаллитов на основе молибденсодержащих оксидов, легированных титаном и другими элементами, входящими в состав насыщаемого материала (рис. 6) [1–6]. Полученные покрытия имеют столбчатую (волокнистую) структуру, которая лучше выявляется на более толстых покрытиях, таких как ВК6 (5...7 мкм), поскольку средняя длина волокон составляет 700 нм (рис. 6, *а*). В процессах ТГХО реализуются механизмы зернограничного и субструктурного упрочнения, поскольку формируются наноструктурированные покрытия с сильно развитой зернограничной поверхностью.

При ТГХО алмазосодержащего материала на никелевой связке в водной среде с участием TiO_2 + MoO_3 + ПАВ формируется покрытие с другой структурой, которое неоднородно по химическому и фазовому составу и состоит из темной подложки на основе молибденсодержащих соединений и светлых «хлопьев» на базе титансодержащих соединений (рис. 7). В результате вся поверхность никелевой связки и алмазных зерен покрыта защитной пленкой.

Напряженное состояние. Результаты рентгеноструктурного анализа [38, 39] показали (табл. 2, 3), что после ТГХО в оптимальном режиме на поверхности стали У8 (60 HRC), твердых сплавов Т15К6, ВК6 и никелевой связки алмазосодержащего материала формируется зона сжимающих напряжений, в то время как в алмазных зернах они максимально компенсируются до нулевого значения [3–6]. Значения макронапряжений сжатия возрастают в 1,7...3,6 раза по сравнению с необработанными материалами и сравнимы с уровнем напряжений, специально создаваемых методами пластической деформации (ППД, МГПД и др.) [40]. Если при холодной пластической деформации сплавов создается плотность дислокаций, равная 10^{10}...10^{12} см$^{-2}$ [12, 17], то при ТГХО число дислокаций существенно не изменяется по сравнению с исходным состоянием. Микронапряжения (2-го рода) в ТГХ-упрочненных материалах выявлены не были, не отмечено также статических искажений решетки [38, 39].

Применение результатов исследований

Предлагаемая технология ТГХО отличается простотой, экономичностью и высокой производительностью; она является финишной операцией упрочнения инструментальных материалов. Результаты производственных испытаний показали, что ТГХО с использованием вододисперсных составов позволяет увеличить стойкость различных видов инструментов в 1,3...8 раз, по сравнению с необработанны-

Таблица 2

Результаты рентгеновской съемки стали и твердого сплава [3–6]

Материал	Режим обработки	Фаза (линия)	$2\theta_\perp$, °	$2\theta_0$, °	$d_\perp$, нм	d_0, нм	σ, МПа	Плотность дислокаций, 10^9 см$^{-2}$
У8	ТО	α-Fe (220) [06-0696]	98,889	98,945	1,01379	1,0134	–270	2,77943
	ТГХО		98,865	98,945	1,01408	1,0134	–470	2,77711
Т15К6	Без обработки	WC (211) [25-1047]	117,30	117,29	0,90206	0,9020	–120	1,84246
	ТГХО		117,26	117,29	0,90212	0,9020	–235	2,47587
ВК6	Без обработки	WC (211) [25-1047]	117,30	117,29	0,90203	0,9020	–71	1,96186
	ТГХО		117,25	117,29	0,90209	0,9020	–210	1,97629

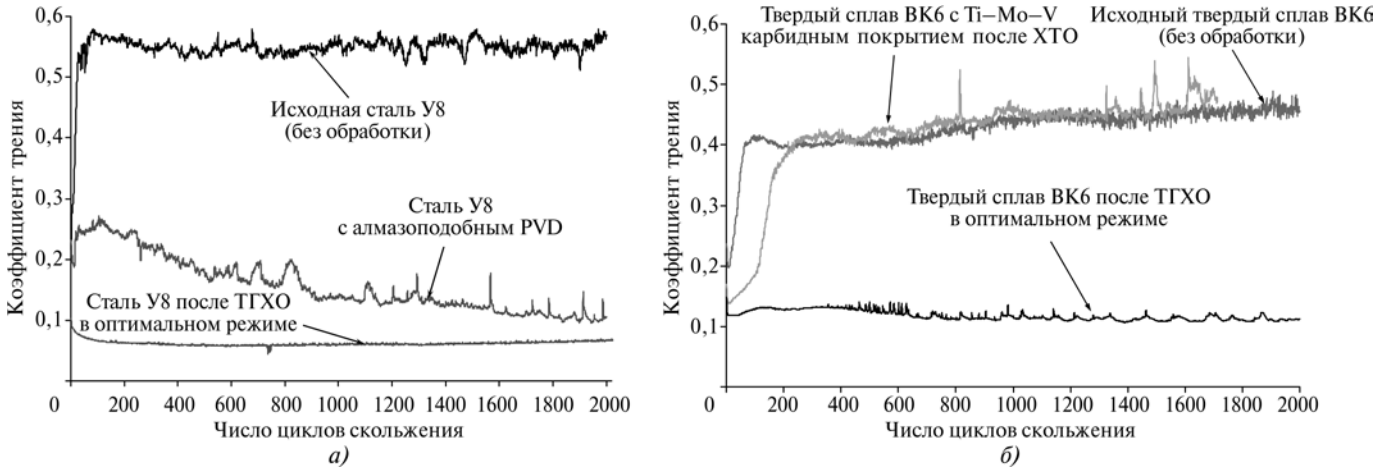


Рис. 5. Сравнительная диаграмма изменения коэффициента трения стали У8 (*а*) и твердого сплава ВК6 (*б*) до и после ТГХО [1, 2]. Оптимальный режим ТГХО: состав водной среды для ГХО на основе TiO_2 + MoO_3 + ПАВ; для У8: ГХО при T = 100 °С, τ = 60 мин; ТО при T = 200 °С, τ = 0,5 ч; для ВК6: ГХО при T = 100 °С, τ = 19 мин; ТО при T = 1035 °С, τ = 10 мин. Условия испытаний: сухое трение, нагрузка 1 Н; длина хода (трека) 3 мм, скорость 4 мм/с

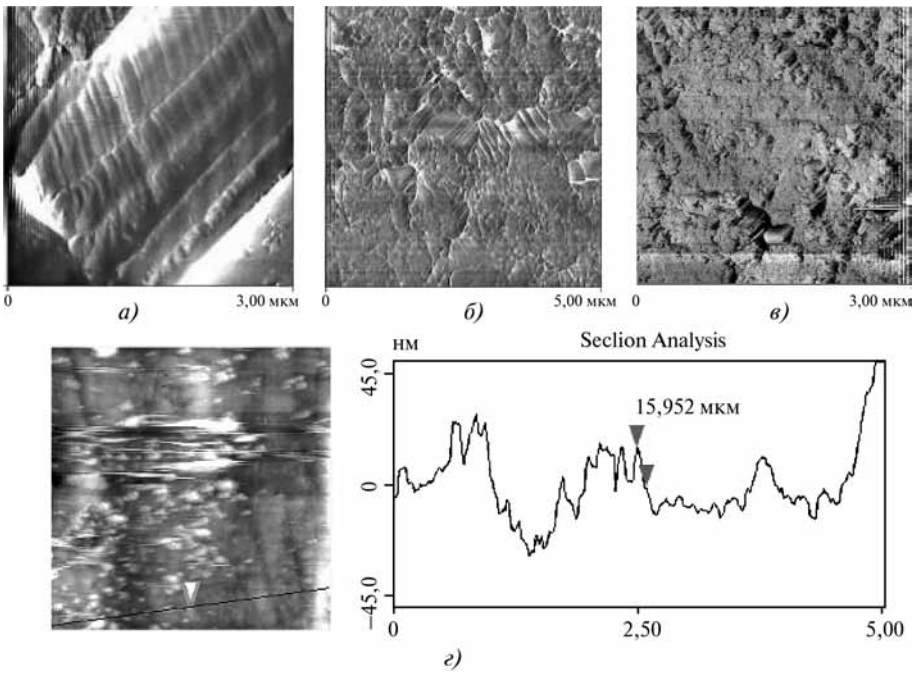


Рис. 6. Структура излома (*а*) и поверхности сплава ВК6 (*б*), структура поверхности стали У8 (*в*) и ее микрорельеф, характеризующий наноразмерность зерен (*г*), полученных при ТГХО в вододисперсной среде на базе TiO_2 + MoO_3 + ПАВ

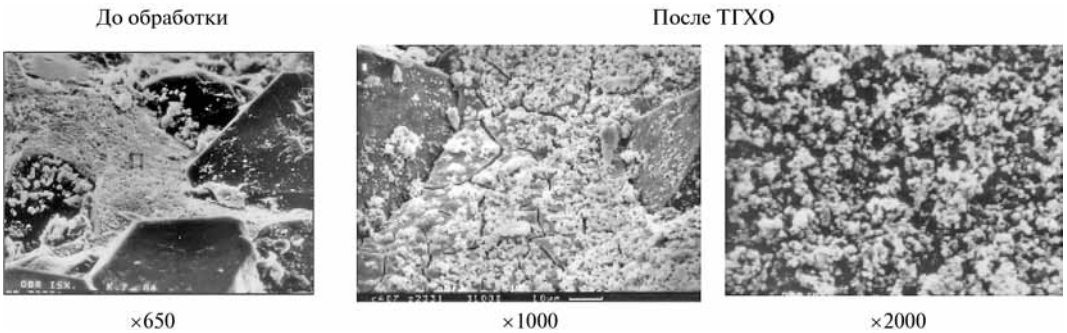


Рис. 7. Микрорельеф поверхности алмазосодержащего материала на никелевой связке до и после ТГХО в вододисперсной среде на базе TiO_2 + MoO_3 + ПАВ

Таблица 3

Результаты рентгеновской съемки алмазосодержащего материала

Режим обработки	Фаза	$2\theta_{\psi}^{(311)}$, °	$2\theta_{0}^{(311)}$, °	$d_{\psi}^{(311)}$, нм	$d_{0}^{(311)}$, нм	$\sin^2\psi$	σ, МПа
Без обработки	Ni	114,7	114,68	1,0631	1,0632	0,4132	–50
	C (алмаз)	112,57	112,5	1,0761	1,0765	0,4132	≈ –700
ТГХО	Ni	114,75	114,68	1,0627	1,0632	0,4132	–180
	C (алмаз)	112,5	112,5	1,0765	1,0765	0,4132	0

ми (табл. 4). Следует отметить, что наивысшие показатели износостойкости режущих и штамповых инструментов достигнуты при обработке труднообрабатываемых и цветных сплавов. Технология ТГХО внедрена в Беларуси, на предприятиях «БелАЗ», «Мотовело», «МТЗ» и др.

Выводы

1. Обнаружен и практически реализован детерминированный по времени эффект упрочнения стали и твердого сплава при термоциклической парожидкой трансформации внешней вододисперсной среды. В процессе ТГХО реализуются механизмы сверхпластичности, зернограничного и субструктурного упрочнения материалов.

2. Впервые открыт двойственный характер упрочнения инструментальных материалов при ТГХО: на поверхности осаждаются наноструктурированные твердосмазочные покрытия, а в подслое формируется зона макронапряжений сжатия до 200...400 МПа, сравнимых с уровнем напряжений, создаваемых методами пластической деформации.

3. Обработка инструментальных материалов по оптимальному режиму ТГХО позволяет снизить при отсутствии смазки коэффициент трения поверхности стали с 0,55...0,8 до 0,066 (в 8,3...12,1 раза), а твердого сплава – с 0,4...0,44 до 0,106 (в 3,8...4,1 раза) по сравнению с исходным состоянием. Разработанные покрытия имеют преимущества перед известными твердосмазочными покрытиями, поскольку не требуют приработки и сохраняют на протяжении всего времени эксплуатации минимальные значения коэффициента трения. Отмечена высокая тер-

Таблица 4

Результаты испытаний инструментов, подвергнутых ТГХО

Вид инструмента	Материал инструмента	Место испытаний инструмента	Стойкость инструмента $K_{И}$
Метчики	Быстрорежущие стали	VUHZ (Чехия), Daewoo (Корея), «Салют», «УМПО», ПМЗ (РФ), БелАЗ, МТЗ	1,5...4,8
Плашки	То же	«Экран»	2...4,8
Ленточные пилы	-»-	VUHZ (Чехия)	2,5...3,0
Сверла	-»-	PS (Словакия), VUHZ (Чехия), «Мотовело», БелАЗ	1,8...4,2
Зенкера	-»-	«Салют», «Искра», ВТЗ (РФ)	1,8...3,0
Развертки	-»-	«Мотовело», «БАТЭ», «АГУ»	1,5...3,5
Протяжка	-»-	«Мотовело», «БААЗ»	2,0...2,5
Резцы	-»-	«Мотовело», БелАЗ	1,3...1,9
Долбяки	-»-	«Мотовело»	1,6...2,1
Фрезы	-»-	«Мотовело», БелАЗ, МТЗ	2,0...8,0
Ножи для обработки стекловолокна	-»-	Skloplast (Словакия)	1,9...2,2
Штампы для холодного деформирования	Штамповые стали	ZVL-LSA (Словакия), БелАЗ	1,8...3,0
Режущие пластины для чистовой токарной обработки	Твердые сплавы	БелАЗ, БМЗ, АГУ, КЗТШ, МПЗ	1,3...2,0
Режущие пластины для черновой токарной обработки	То же	«Салют» (РФ), МПЗ, «Мотовело», БМЗ	2,6...3,9
Режущие пластины для фрезерования	-»-	МПЗ, Мотовело», БМЗ	1,5...4,0
Волоки для металлокорда	-»-	БМЗ	1,4...1,8
Сверла для обработки стекла	Алмазосодержащие материалы	Индмаш	2,5...3,5
Шлифовальные чашки	-»-	БелАЗ, МПЗ, «Калибр»	1,6...2,7

мическая стабильность полученных покрытий, которые после нагрева до 1000...1050 °С сохраняют низкий коэффициент трения (f = 0,09...0,11) при отсутствии смазки.

4. Разработан простой безэлектролизный способ термогидрохимической обработки, использование которого позволяет повысить эксплуатационную стойкость различных видов инструментов в 1,3...8 раз по сравнению с необработанными.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Компьютерное** проектирование процесса ТГХО для формирования твердосмазочных покрытий на инструментальной стали У8 / А.А. Шматов и др. // Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. 2010. № 2. С. 139–146.

2. **Исследование** и компьютерное проектирование процесса ТГХО твердого сплава ВК6 / А.А. Шматов и др. // Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. 2010. № 8. С. 125–133.

3. **Шматов А.А.** Формирование композиционной структуры при термогидрохимической обработке твердого сплава // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 2. С. 33–40.

4. **Шматов А.А., Жавнерко Г.К., Лисовская Ю.О.** Формирование композиционной структуры при термогидрохимической обработке стали // Материаловедение. 2013. № 1. С. 43–50.

5. **Витязь П.А., Шматов А.А., Девойно О.Г.** Упрочнение твердого сплава методом термогидрохимической обработки // Докл. НАН Беларусi. 2013. Т. 57. № 1. С. 113–117.

6. **Шматов А.А.** Сопротивляемость изнашиванию стали, упрочненной термогидрохимической обработкой // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 7. С. 28–34.

7. **Компьютерное** проектирование процесса ТГХО для получения на стали У8 твердосмазочного SiC-покрытия / А.А. Шматов и др. // Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. 2014. № 3. С. 53–61.

8. **Martin J.W., Doherty R.D.** Stability of microstructure in metallic systems. London, New York, Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 280 p.

9. **Чудина О.В.** Комбинированные методы поверхностного упрочнения сталей с применением лазерного нагрева// Теория и технология. М.: МАДИ, 2003. 248 с.

10. **Мышкин Н.К., Петроковец М.И.** Трение, смазка, износ. М.: Физматлит, 2007. 368 с.

11. **Польцер Г., Майсснер Ф.** Основы трения и изнашивания. М.: Машиностроение, 1984. 264 с.

12. **Материаловедение:** Учебник для втузов / под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 648 с.

13. **Савицкий Е.М., Клячко В.С.** Металлы космической эры. М.: Металлургия, 1978. 120 с.

14. **Приходько В.М. Петрова Л.Г., Чудина О.В.** Металлофизические основы упрочняющих технологий. М.: Машиностроение, 2003. 384 с.

15. **Жуков А.Н., Малахов А.И.** Основы металловедения и коррозии: Учебник. М.: Высш. шк., 1991. 168 с.

16. **Коррозия и защита от коррозии** / под ред. И.В. Семеновой. М.: Физматлит, 2002. 336 с.

17. **Материаловедение**. Технология конструкционных материалов / под ред. В.С. Чередниченко. М.: Омега-Л, 2008. 752 с.

18. **Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.** Материаловедение. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.

19. **Петрова Л.Г.** Разработка технологий поверхностного упрочнения деталей машин и инструмента на основе научно-методологического комплекса инженерии поверхности металлических материалов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 12. С. 28–39.

20. **Щерба В.Я., Лисовский А.Л.** Новые композиционные материалы. Новополоцк, ПГУ, 2009. 220 с.

21. **Антонюк В.С., Ляшенко Б.А., Сорока Е.Б.** Выбор параметров покрытий с дискретной структурой при упрочнении поверхности режущего инструмента // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 3. С. 49–50.

22. **Лыгденов Б.Д.** Фазовые превращения в сталях с градиентными структурами, полученными химико-термической и химико-термоциклической обработкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07. Новокузнецк, 2004. 21 с.

23. **Гаркунов Д. Н., Корник П. И.** Виды трения и износа. Эксплуатационные повреждения деталей машин. М.: Изд-во МСХА, 2003. 344 с.

24. **Мельников П.С.** Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1991. 384 с.

25. **Вансовская К.М.** Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. Л.: Машиностроение, 1985. 103 с.

26. **Вассерман И.М.** Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с.

27. **Садаков Г.А.** Гальванопластика. М.: Машиностроение, 2004. 400 с.

28. **Виноградова Т.В.** Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов свинца, серебра и твердых растворов замещения на их основе для создания датчиков экологического контроля: дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2005. 209 с.

29. **Витязь П. А.** Твердосмазочные покрытия в машиностроении. Минск: Белорус. наука, 2007. 170 с.

30. **Белый А.В., Кукареко В.А., Патеюк А.** Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота. Минск: Белорус. наука, 2007. 244 с.

31. **Фридман Я.Б.** Механические свойства металлов. М.: Машиностроение, 1974. Т. 2. 135 с.

32. **Основы** биофизической и коллоидной химии / Е.В. Барковский и др. Минск: Выш. шк., 2009. 413 с.

33. **Поверхностно-активные** вещества: Справочник / А.А. Абрамзон и др. Л.: Химия, 1979. 376 с.

34. **Воронков Г.Я.** Феномен поверхности – мир межфазной границы. М.: Поколение, 2009. 208 с.

35. **Советский** энциклопедический словарь / под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. энциклопедия, 1984. 1600 с.

36. **Поляченок О.Г., Поляченок Л.Д.** Физическая и коллоидная химия. Могилев: Уо МГУП, 2008. 196 с.

37. **Суздалев И. П.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

38. **Кристаллография,** рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский и др. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

39. **Горелик С.С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю.А.** Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.

40. **Научные** основы повышения малоцикловой прочности / Н.А. Махутов и др.; под. ред. Н.А. Махутова. М.: Наука, 2006. 623 с.

ООО "Издательство **Машиностроение**", 107076, Москва, Стромынский пер., 4.
Учредитель ООО "Издательство Машиностроение".
E-mail: utp@mashin.ru.
Web-site: www.mashin.ru.
Телефоны редакции журнала: (499) 268-47-19, 269-54-96; факс: (499) 269-48-97.
Дизайнер *Поджиботов К.Ю.* Технический редактор *Беликова Е.И.* Корректор *Сажина Л.И.*
Сдано в набор 01.10.2014 г. Подписано в печать 17.11.14 г. Формат 60×88 1/8.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 5,88. Свободная цена.
Отпечатано в ООО "Канцлер", 15008, г. Ярославль, ул. Клубная, д. 4, кв. 49
Оригинал-макет: ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1
Сайт: **www.aov.ru**