

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

Председатель редакционного совета д.т.н., проф., заслуженный

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. 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.Е. ГРОМОВ, д.ф.-м.н., проф. В.А. ЗЕМСКОВ, к.т.н. С.А. КЛИМЕНКО, д.т.н., проф. Ю.Р. КОПЫЛОВ, д.т.н., проф. Н.К. КРИОНИ, д.т.н., проф. В.П. КУЗНЕЦОВ, 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:

О.С. ЛУКАШЕНКО А.В. ОРЛОВА

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

Журнал зарегистрирован в Роскомнадзоре. Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-63956 от 09.12.2015 г.

СОДЕРЖАНИЕ

общие вопросы упрочнения

МЕХАНИЧЕСКАЯ УПРОЧНЯЮЩАЯ ОБРАБОТКА

Зайдес С.А., Нгуен Ван Хинь. Влияние профильного радиуса рабочего инструмента на качество поверхностного слоя при осциллирующем выглаживании 247

ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

У УПРОЧНЯЮЩИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Кабалдин Ю.Г., Власов Е.Е., Кузьмишина А.М. Влияние фрактальных свойств	
наноструктурных покрытий на их износостойкость	275
Коротаев Д.Н., Полещенко К.Н., Гринберг П.Б., Тарасов Е.Е., Иванова Е.В.	
Совершенствование метода ионно-плазменного напыления деталей автомоби-	
лей на основе мультифрактального анализа топокомпозитных покрытий	278
Моргунов Ю.А., Саушкин Б.П. Особенности формирования композиционных	
никелевых покрытий с наноалмазами	283

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 по группам научных специальностей: 05.02.00 — Машиностроение и машиноведение; 05.05.00 — Транспортное, горное и строительное машиностроение; 05.16.00 — Металлургия и материаловедение, в базу данных Chemical Abstracts, в Russian Science Citation Index на платформе Web of Science

© Издательство "Инновационное машиностроение", "Упрочняющие технологии и покрытия", 2018

up 618.indd 241

✐



Vol. 14 2018 № 6 (162) June

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. BLÜMENSTEIN Dr. of Eng. Sci. A.V. KIRIČHEK Dr. of Eng. Sci. O.V. CHUDINA

Editorial council: Yu.P. ANKUDIMOV

()

V.P. BALKOV V.M. BASHKOV A.I. BELIKOV A.I. BOLDYREV S.N. GRIGORIEV V.E. GROMOV V.A. ZEMSKOV S.A. KLIMENKO Yu.R. KOPYLOV N.K. KRIONI V.P. KUZNETSOV V.A. LEBEDEV V.V. LYUBIMOV E.D. MAKARENKO B.Ya. MOKRITSKY F.I. PANTELEENKO H.M. RAKHIMYANOV **B.P. SAUSHKIN** V.P. SMOLENTSEV A.M. SMYSLOV G.A. SUKHOCHEV V.P. TABAKOV V.A. SHULOV M.L. KHEIFETS Edition: O.S. LUKASHENKO A.V. ORLOVA

Journal is spreaded on a subscription, which can be issued in any post office (index on the catalogue "Pressa Rossii" 39269) 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

Roskomnadzor. The certificate of registration ПИ № ФС 77-63956. 09.12.2015

CONTENTS

GENERAL QUESTIONS OF STRENGTHENING

Zakharchenko K.V., Zubkov V.P., Kapustin V.I., Maksimovsky E.A., Talanin A.V. Analysis of effect of coating technologies on stress-strain characteristics of sample at periodic loading 243

MECHANICAL STRENGTHENING PROCESSING

Zaides S.A., Nguyen Van Hinh. Effect of profile radius of working tool on surface layer

PROCESSING BY CONCENTRATED STREAMS OF ENERGY

Batraev I.S., Prokhorov E.S. Improving of detonation spraying technology by profiling of detonation gun barrel 252 Matyushkin A.V., Golkovsky M.G., Gnyusov S.F. Structure formation peculiarities of weld deposit and heat affected zone of sectional steel under condictions of extravacuum

CHEMICAL, CHEMICAL-THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSING

Salakhova R.K., Tikhoobrazov A.B., Smirnova T.B. On efficiency of application of CHROM P-1 foam concrete in electrolytic chromium plating 264 Smirnov A.E., Fakhurtdinov R.S., Ryzhova M.Yu., Pakhomova S.A. The definition of conditions of vacuum carburizing on basis of calculation method 269

STRENGTHENING NANOTECHNOLOGY

Kabaldin Yu.G., Vlasov E.E., Kuzmishina A.M. Effect of fractal properties of nano-	
structured coatings on their wear resistance	275
Korotaev D.N., Poleshchenko K.N., Grinberg P.B., Tarasov E.E., Ivanova E.V.	
analysis of topocomposite coverings	278
Morgunov Yu.A., Saushkin B.P. Some peculiarities of forming of composite nickel coatings with nanodiamonds	283

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 according to groups of science specialty: 05.02.00 — Mechanical engineering and machinery science; 05.05.00 — Transport, mining and building mechanical engineering; 05.16.00 — Metallurgy and materials science, Chemical Abstracts database, Russian Science Citation Index on Web of Science platform

© "Innovative mashinostroenie Publishers", "Strengthening Technologies and Coatings", 2018



УДК 539.43:539.389:621.793.79

^{1, 2}К.В. Захарченко, ³В.П. Зубков, ²В.И. Капустин, ⁴Е.А. Максимовский, ³А.В. Таланин ⁽¹Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск,

²Новосибирский государственный технический университет,

³000 "Научно-технологическая инициатива", г. Новосибирск,

⁴Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск) E-mail: Zaharchenkok@mail.ru

Анализ влияния технологий нанесения покрытий на деформационные характеристики образца при периодическом нагружении*

Работа посвящена исследованию влияния технологии нанесения поверхностного слоя на деформационные характеристики гетерогенного образца (система "подложка—покрытие") при периодическом мягком нагружении. Сравнение деформационных характеристик образцов с тремя видами поверхностного слоя показало, что покрытия приводят к изменению напряженного состояния, при котором возникают неупругие явления в материале. Помимо деформационных характеристик образцов в эксперименте изучены микрорельеф поверхности образцов и образование полос скольжения в зеренной структуре покрытий. Установлено, что технология холодного динамического напыления (ХДН), которое получается за счет центробежного ускорения частиц в вакууме, позволяет получить покрытие с более высокими прочностными и деформационными характеристиками по сравнению с технологией плакирования.

Ключевые слова: периодическое неупругое деформирование, выносливость, плакирование, холодное динамическое напыление, поверхностный слой.

The article is devoted to the r esearch on influence of coating technology on st ress-strain characteristics of heterogeneous sample (the substrate—coating system) at p eriodic soft loading. The comparison of stress-strain characteristics of samples with three types of surface layer showed that the coatings lead to the change in st ress at which inelastic phenomena appear in the material. Besides stress-strain characteristics of samples, microrelief on the s amples' surface and f ormation of slip band s in the g rain structure of the c oatings are studied in the experiment. It is stated that cold dynamic spraying, which is performed by centrifugal acceleration of particles in vacuum, makes it possible to obtain c oating with better strength and st ress-strain characteristics in comparison with cladding.

Keywords: periodic inelastic deformation, fatigue resistance, cladding, cold dynamic spraying, surface layer.

Введение

Известны современные инновационные технологии, позволяющие наносить на деталь частицы металла и создавать покрытия не только на плоских поверхностях, но и на поверхностях сложной геометрической формы. К таким техно-

*Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 16-08-00713А. логиям относится, например способ динамического напыления. В этом способе используется кинетическая энергия частиц материала для создания прочного соединения покрытия с подложкой и он уже нашел применение в авиастроении, машиностроении, в производстве оборудования для нефтегазопереработки [1]. Развитие и совершенствование данной технологии направлены на уменьшение температуры и увеличение скорости напыляемых частиц [1—3]. Это позволяет избежать окисления частиц, получать лучшую

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

адгезию покрытия с подложкой и упрочненный слой подложки от наклепа после бомбардировки частицами.

Если в качестве напыляемого материала использовать алюминиевый порошок и наносить его на поверхность деталей из алюминиевых сплавов в качестве электрохимической защиты, то можно получить покрытие, по химическому составу идентичное плакирующему слою.

Плакирующий слой, получаемый классическим методом, имеет высокую коррозионную стойкость и широко применяется в промышленности. Обычно толщина плакированного слоя варьируется в диапазоне 1,5...10 % толщины листового полуфабриката. Однако такое покрытие ухудшает характеристики выносливости, что подтверждают экспериментальные исследования [4]. Установлено, что падение предела выносливости листов, плакированных классическим методом, может достигать 35 % [5].

Для количественной оценки влияния технологии нанесения покрытий на механические свойства образца материала необходим сравнительный анализ. Этот анализ можно выполнить на стандартных образцах с разным видом покрытий, определяя деформационные характеристики и характеристики выносливости образцов.

Цель работы — экспериментальное изучение влияния технологии нанесения алюминиевого покрытия на закономерности неупругого деформирования образцов из сплава Д16Т.

Образцы, оборудование, методика

Для выполнения сравнительного анализа влияния технологий на механические свойства полу-

фабриката были изготовлены три партии гладких образцов из плиты алюминиевого сплава Д16АТ. Образцы имели прямоугольное поперечное сечение 1 2×10 мм и длину рабочей части 50 мм, что позволяло устанавливать экстензометры для измерения продольных и поперечных деформаций.

Первая партия образцов имела плакирующий слой из технически чистого алюминия марки АД1. Толщину плакирующего слоя определяли по ТУ 1 -92-161—90 и для данного сплава она составила не более 4 % (рис. 1, *a*).

С поверхности образцов второй партии плакирующий слой был

удален методом размерного химического травления. Травление осуществляли в среде натриевой щелочи (15%-ный раствор NaOH) при температуре раствора 80 °C с последующей нейтрализацией в растворе азотной кислоты (30%-ный раствор HNO₃), промывкой в холодной проточной воде и просушкой в потоке теплого воздуха. Скорость удаления материала плакирующего слоя составляла 50 мкм/мин. Это позволяло удалить покрытие без деформирования основного материала, находящегося под снимаемым слоем, не создавая остаточных напряжений и не упрочняя поверхность (рис. 1, e).

Образцы третьей партии имели покрытие, изготовленное методом ХДН (рис. 1, б). Для выполнения условий сравнительного эксперимента с поверхности образцов третьей партии стравливали плакирующий слой и наносили покрытие необходимой толщины на установке холодного динамического напыления [6].

Режимы нанесения частиц металла были подобраны экспериментально: частота вращения пушки — 27 600 мин⁻¹, давление в камере — 27 Па, продолжительность нанесения покрытия — 8 мин. В качестве напыляемого материала использовали алюминиевый порошок АСД-1 фракцией 20...30 мкм.

Контроль толщины и однородности покрытия, полученного методом ХДН, выполняли на поперечных микрошлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа "Hitachi S —3400N" (рис. 2). При использовании детектора обратнорассеянных электронов изображение получено в композиционном контрасте, что дает возможность визуально разделить подложку и покрытие. Данный метод позволяет определять элементы



Рис. 1. Образцы с поверхностным слоем, полученным: *а* — плакировкой; *б* — покрытием методом ХДН; *в* — после снятия покрытия

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

244

в поверхностном слое и равномерность распределения частиц по всей поверхности образца подложки.

Анализ микроструктуры шлифа показывает, что толщина покрытия равномерная и составляет 95...120 мкм для сплава Д16Т.

Для определения характеристик деформирования образцов трех партий их испытывали на универсальной сервогидравлической испытательной машине "Instron 88 01" по программе [4]. Программа нагружений представляла собой последовательность блоков со ступенчато увеличивающейся амплитудой на-



Рис. 2. Микроструктура покрытия алюминиевого порошка на поверхности сплава Д16Т с увеличением в 100 (*a*) и 1000 раз (б), сформированного методом ХДН

пряжения. Каждый блок содержал 100 циклов нагружения по гармоническому закону с частотой 1 Гц постоянной амплитуды и нулевым средним напряжением в цикле. Приращение амплитуды нагрузки для каждой ступени составляло 1000 Н. Измерения приращения компонент тензора полных деформаций выполнено с помощью штатных экстензометров: № 2620-601 " Dynamic E xtensometer", "Transverse/Diametral Extensometer" № W-E-404-F.

Методика определения деформационных характеристик, описанная в работе [7], позволяла определить напряженно-деформированное состояние, при котором возникают необратимые изменения в образце, предшествующие разрушению.

Основные результаты

На рис. 3 представлены экспериментальные диаграммы деформирования образцов сплава Д16T с плакированным слоем (1), удаленным пла-

кированным слоем (2), с покрытием, нанесенным методом ХДН (3) при симметричном цикле напряжений, позволяющем определять характеристики предельного цикла напряжений ($\varepsilon_{x \max}$ и $\varepsilon_{y \min}$ — продольная и поперечная деформации, соответственно, при максимальном напряжении в цикле $\sigma_{x \max}$; $\varepsilon_{x \min}$ и $\varepsilon_{y \max}$ — продольная и поперечная деформации, соответственно, при минимальном напряжении в цикле $\sigma_{x \min}$).

Из рис. З видно, что на диаграмме поперечных деформаций $\varepsilon_{y \text{ max}}$, $\varepsilon_{y \text{ min}}$ у образца с плакированным слоем *I* при напряжении, равном 8 0 МПа, активизируются процессы неравновесного деформирования. Диаграммы деформирования для образцов 2 и 3 на всем интервале нагружения близки. Образец с покрытием, нанесенным методом ХДН, имеет идентичные характеристики деформирования с образцом без покрытия и тенденцию к одностороннему накоплению поперечной и продольной деформации.

Сравнительный анализ соотношений компонент тензора напряжений образцов с плакированием и образцов с покрытием, нанесенным методом ХДН, обнаруживает, что при достижении предельного напряжения в материале активизируются процессы неравновесного деформирования, которые сопровождаются изменением формы и объема рабочей части образца. Как следует из диаграмм, неупругое поведение образца без плакирующего слоя и образца с покрытием, нанесенным методом ХДН, проявляет себя при амплитуде напряжений в цикле 250 МПа, а образца с плакирующим слоем — 80 МПа. Это показывает



Рис. 3. Влияние технологии нанесения покрытий на закономерности деформирования при периодическом нагружении образцов сплава Д16Т: 1 — с плакированным слоем; 2 — без покрытия; 3 — с покрытием, полученным методом ХДН

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

245

 $(\mathbf{\Phi})$



Рис. 4. Микроструктура поверхности сплава Д16Т с плакирующим слоем до (*a*) и после (б) периодического нагружения

что, обработка поверхности образцов сплава Д16T методом холодного динамического напыления алюминиевым порошком АСД-1 не ухудшает способность сопротивляться деформированию при периодическом нагружении по сравнению с образцом Д16T без покрытия.

Исследование состояния поверхности образцов с помощью оптической микроскопии до и после нагружения показывает, что в поверхностном слое образца с плакировкой идет процесс локализации микрорельефа [8] и образование полос скольжения в зеренной структуре покрытия (рис. 4), чего не происходит в поверхностном слое образцов из других партий (без покрытия и с покрытием методом ХДН).

Выводы

Экспериментально установлено, что технология холодного динамического напыления позволяет создать покрытие, которое по сравнению с классическим методом защиты поверхности образцов плакирующим слоем повышает деформационные характеристики материала при симметричном периодическом нагружении. Это позволяет утверждать, что предел выносливости образцов с покрытием ХДН не уменьшается, а по отношению к образцам с плакировкой увеличивается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алхимов А.П., Клинков С.В., Косарев В.Ф., Фомин В.М. Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 538 с.

2. Karthikeyan J. T he a dvantages a nd disadvantages of t he c old s pray c oating f

process // T he C old Spr ay M aterials D eposition P rocess. Fundamentals a nd A pplications. A v olume i n W oodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. 2007. P. 62–71.

3. Xiao-Tao Luo, Cheng-Xin Li, Fu-Lin Shang, Guan-Jun Y ang. High velocity impact induced microstructure evolution during deposition of cold spray coatings: A review // Surface and Coatings Technology. 2014. Vol. 254. P. 11–20. 4. Захарченко К.В., Капустин В.И. Влияние поверхностных слоев образцов на деформационные характеристики сплава Д16АТ // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. T. 81. № 7. С. 51–56.

5. Алюминий: пер. с англ. / под ред. А.Т. Туманова, Ф.И. Квасова, И.Н. Фридляндера. М.: Металлургия, 1972. 664 с.

6. Патент 2369445 РФ, В05С7/08, В05D7/22. Способ и устройство для нанесения покрытий / П.И. Зубков, В.П. Зубков. 2009.

7. Захарченко К.В., Капустин В.И., Ларичкин А.Ю. О влиянии керамического покрытия на деформационные характеристики алюминиевого сплава Д16АТ // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2014. Т. 64. № 3. С. 37—44.

8. **Капустин В.И., Гилета В.П., Захарченко К.В.** Экспериментальное изучение закономерностей деформирования алюминиевых сплавов при регулярных нагружениях // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2011. Т. 53. № 4. С. 40—43. $(\mathbf{\Phi})$



<u>МЕХАНИЧЕСКАЯ УПРОЧНЯЮЩАЯ ОБРАБОТКА</u>

(

УДК 621.787.4

С.А. Зайдес, Нгуен Ван Хинь (Иркутский национальный исследовательский технический университет) E-mail: zca@istu.edu

Влияние профильного радиуса рабочего инструмента на качество поверхностного слоя при осциллирующем выглаживании

При осциллирующем выглаживании качество поверхности во многом зависит от главного геометрического параметра рабочего инструмента — профильного радиуса. Рассмотрено состояние поверхностного слоя упрочненных деталей после осциллирующего выглаживания инструментом с разными профильными радиусами. Качество упрочняющей обработки оценено по микроструктуре и результатам измерения шероховатости, твердости, остаточных напряжений, микротвердости по глубине упрочненного слоя. Экспериментально установлено, что чем больше профильный радиус инструмента, тем ниже шероховатость и больше глубина упрочнения. При малых профильных радиусах деформирующих инструментов достигаются большие остаточные напряжения сжатия. Значение профильного радиуса инструмента незначительно сказывается на изменении размера зерен микроструктуры и не влияет на твердость материала.

Ключевые слова: осциллирующее выглаживание, шероховатость, микротвердость, микроструктура, остаточное напряжение, профильный радиус инструмента.

In the o scillating smoothing process the s urface quality depends in many r espects on the main geomet ric parameter of the working to ol — profile radius. The surface layer state of hardened parts after o scillating smoothing with different profile radius is considered. In this case the quality of the hardening treatment is evaluated by microstructure and measuring of roughness, hardness, residual stress, microhardness in the depth of the hardened layer. Experimental studies is established that the larger the tool radius, the lower the roughness and the greater the hardening depth and at small profile radius of deforming tools, large residual compressive stresses are achieved. The value of the profile radius of the tool has small effect on the change in the microstructural grain size and does not affect on the material hardness.

Keywords: oscillating smoothing, roughness, microhardness, microstructure, residual stress, profile radius of tool.

Введение

Существует ряд методов для повышения качества поверхностного слоя деталей машин, одним из которых является отделочно-упрочняющая обработка осциллирующим выглаживанием [1]. После осциллирующего выглаживания шероховатость поверхности снижается (параметр Ra в 3...6 раза, а Rz в 2...4 раза), размеры зерен в поверхностных слоях уменьшаются, твердость поверхностного слоя повышается, формируются остаточные напряжения сжатия на поверхности детали, что приводит к повышению сопротивления усталости, контактной выносливости и износостойкости деталей и тем самым увеличивается надежность машин [2—7].

Качество поверхностного слоя цилиндрических деталей при осциллирующем выглаживании зависит от параметров обработки: подачи деформирующего инструмента, натяга, частоты вращения заготовки, частоты осцилляции, угла поворота инструмента [1].

Качество поверхности при обкатывании зависит и от условий контакта инструмента с деталью. При продольном перемещении рабочего инструмента микропрофиль поверхности опре-

деляется пластической деформацией металла на выходе из-под инструмента. Выбор продольного радиуса инструмента зависит в первую очередь от конструкции применяемого деформирующего инструмента [4—6, 8].

Сила прижима P при выглаживании раскладывается на следующие составляющие: нормальную P_y , тангенциальную P_z и силу подачи P_x [9]. Величина сил выглаживания зависит от профильного радиуса инструмента, пластичности и шероховатости обрабатываемой поверхности, глубины внедрения выглаживателя, продольной подачи и др.

При прочих равных условиях чем меньше профильный радиус инструмента, тем он компактнее, тем большее число деформирующих элементов может быть размещено в ограниченном рабочем пространстве станка [10-12]. При малых радиусах деформирующих элементов достигаются большая степень упрочнения и повышение шероховатости. Однако с увеличением радиуса инструмента глубина залегания остаточных напряжений возрастает, но их градиент и абсолютные значения уменьшаются. На степень упрочнения и шероховатость также оказывают влияние размеры рабочих элементов инструмента. Поэтому продольные радиусы деформирующих инструментов в производственных условиях подбирают опытным путем. Вначале используют инструмент с минимальным профильным радиусом рабочих элементов, но если на обработанной поверхности наблюдается шелушение вследствие перенаклепа, то радиус увеличивают [13].

В работах [2—6, 14] приведены результаты исследования влияния профильного радиуса ролика и шарика на качество поверхностного слоя цилиндрических деталей и методы расчета профильного радиуса ролика при обкатке. Поскольку осциллирующее выглаживание является новым процессом поверхностного пластического деформирования (ППД), то **цель работы** — исследование влияния профильного радиуса инструмента при осциллирующем выглаживании на качество поверхностного слоя цилиндрических деталей.

Схема процесса и конструкция установки для осциллирующего выглаживания

Для повышения производительности обработки, увеличения износостойкости и получения желаемой текстуры поверхностного слоя в процессе обкатывания в качестве рабочего инструмента использовали пластину, имеющую скругление на одном из торцев радиусом $R_{\rm np}$. Эта часть пластины является рабочим элементом, который прижимается к вращающейся обрабатываемой заготовке. Пластина может поворачиваться относительно вертикальной плоскости на некоторый угол α (рис. 1), а также совершать осциллирующее вертикальное движение относительно оси заготовки и перемещаться в осевом направлении по направлению подачи *S*.

Эксперименты выполнены с помощью устройства для создания осциллирующего движения рабочему инструменту (рис. 2).

Вращение от мотор-редуктора 1 передается через эксцентрик на подвижную пластину в корпусе 2, которая совершает возвратно-поступательное движение в вертикальной плоскости. К этой пластине крепится деформирующий элемент, имеющий возможность поворачиваться относительно вертикальной оси на угол $\pm \alpha$ (см. рис. 1). Обрабатываемая заготовка 4 одним концом закрепляется в трехкулачковом патроне 3, а другим — поджима-



Рис. 1. Схема процесса осциллирующего выглаживания цилиндрических деталей



Рис. 2. Устройство для осциллирующего выглаживания цилиндрических деталей:

1 — мотор-редуктор; 2 — корпус для закрепления деформирующего инструмента; 3 — трехкулачковый патрон; 4 — обрабатываемая заготовка; 5 — деформирующий инструмент; 6 — задний центр ется задним центром *6*. Устройство для осциллирующего упрочнения устанавливают на суппорте токарного станка вместо резцедержателя [15].

Методики экспериментальных исследований

Для определения влияния профильного радиуса рабочего инструмента при осциллирующем выглаживании на качество поверхностного слоя цилиндрических деталей провели экспериментальные исследования.

Цилиндрические образцы диаметром 20 мм (рис. 3) изготовили из стали 45. Образцы разделены канавками на три участка (1...3), каждый из которых упрочнен обработкой с разными режимами. Характеристики образца: форма поверхности — цилиндрическая; материал — сталь 45, упругопластический, упрочняющийся. Характеристики индентора: пластина с рабочей поверхностью с радиусом скругления $R_{\rm пр}$, который изменяли от 1 до 4 мм; материал — быстрорежущая сталь P18.

Качество упрочняющей обработки оценивали по микроструктуре и результатам измерения шероховатости, твердости, остаточных напряжений, микротвердости по глубине упрочненного слоя.

Шероховатость обработанных поверхностей определяли с помощью прибора FormTalySurfi200, который предназначен для определения текстуры поверхности и отклонения ее формы от окружности. На каждом участке цилиндрического образца провели измерения шероховатости в трех местах, через 120° по окружности, и вычислили средние значения параметров *Ra* и *Rz*.

Для измерения остаточных напряжений использовали прибор X stress 3 000 G 3/G3R. Режим измерения: хромовый анод; K_{α} -излучение; напряжение на рентгеновской трубке — 25 кВ; ток — 5,5 мА. Использовали оба детектора, коллиматор — 5 мм. Угол дифракции — 156,4°. Плоскость отражения (311). Число наклонов — 8, отклонение наклона (осцилляция) ±5°. Время экспозиции —





5 с. Напряжения измеряли в двух направлениях: $\varphi = 0$ (положение гониометра вдоль образца) и $\varphi = 9 0^{\circ}$ (положение гониометра поперек образца). Нормальные напряжения определяли одним из стандартных способов обсчета пиков Peakfit, предлагаемым программным обеспечением прибора. Для автоматизированного расчета напряжений вводили параметры материала: модуль Юнга — 2 10 ГПа; коэффициент Пуассона — 0,3. На каждом участке обработанной цилиндрической поверхности измеряли остаточные напряжения в трех точках. В каждой точке определяли остаточные напряжения в двух направлениях: вдоль оси — σ_z и поперек оси — σ_{φ} .

Для изучения микроструктуры упрочненного металла провели металлографические исследования на микроскопе "Микромед МЕТ-2", позволяющем визуально наблюдать и фотографировать микроструктуру металлов с увеличением от 100 до 1000 раз.

Твердость по Роквеллу определяли с помощью прибора HBRV-187.5. На каждом участке образца твердость измеряли в шести точках, расположенных на поверхности по двум окружностям. Твердость каждого участка приняли как среднее значение твердости в шести точках.

Микротвердость в радиальном направлении поперечного сечения образцов определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 в 12 точках на одной линии от периферии к центру.

Результаты экспериментальных исследований

Рассмотрим влияние профильного радиуса инструмента $R_{\rm пp}$ при осциллирующем выглаживании на качество поверхностного слоя цилиндрических деталей. Базовый режим обработки, который использовали при оценке влияния каждого параметра выглаживания на качество поверхностного слоя цилиндрических деталей: частота вращения заготовки $n_3 = 100 \text{ мин}^{-1}$; угол наклона инструмента $\alpha = 0$; частота осцилляции инструмента $n_{\rm дв.x} = 30$ дв. ход/мин; натяг t = 0,15 мм; амплитуда осцилляции деформирующего инструмента e = 30 мм; подача инструмента S = 0,14 мм/об.

Оценка шероховатости. На рис. 4 показана зависимость параметров шероховатости Ra и Rz от профильного радиуса рабочего инструмента R_{np} .

Результаты опытов показывают, что пластическое деформирование осциллирующим выглаживанием существенно снижает шероховатость поверхности после механической обработки. Так, параметр *Ra* снижается в 3...6 раз, а *Rz* — в 4...8 раз в зависимости от значения профильного радиуса.



Рис. 4. Зависимость параметров шероховатости *Ra* и *Rz* от профильного радиуса инструмента



Рис. 5. Зависимость остаточных напряжений в поверхностном слое от профильного радиуса рабочего инструмента



Рис. 6. Микроструктура образца после обработки (×500): *a* — поверхностный слой; *б* — осевая зона

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными известных работ [4—6]. Чем больше профильный радиус инструмента, тем ниже шероховатость.

Определение остаточных напряжений. На рис. 5 показана зависимость остаточных напряжений в поверхностном слое от профильного радиуса рабочего инструмента.

Экспериментально установлено, что при осциллирующем выглаживании в поверхностном слое формируются остаточные напряжения сжатия. Снижение профильного радиуса деформирующего инструмента приводит к повышению сжимающих остаточных напряжений.

Определение размеров зерен микроструктуры. Исследования микроструктуры проводили как в осевой зоне, так и в поверхностном слое цилиндрической заготовки (рис. 6). Значительное искажение зерен (рис. 6, *a*) распространяется на глубину 0,1...0,2 мм; структуру, приведенную на рис. 6, δ , можно принять как исходную. Изменение размеров зерен происходит только в поверхностных слоях, причем в осевом направлении образца зерна уменьшаются в среднем на 30...34 %, а в поперечном — на 31...35 %. Центральная область практически не претерпевает пластических деформаций, и зерна не изменяют своих размеров.

В таблице представлены среднеарифметические значения размеров десяти зерен для каждого образца в каждой зоне.

Результаты определения размеров зерен после осциллирующего выглаживания показывают, что изменение профильного радиуса инструмента незначительно сказывается на размере зерен (изменение не превышает 4...5 %).

Определение твердости и микротвердости по глубине упроченного слоя. Результаты измерения твердости при осциллирующем выглаживании на приведенном выше режиме показывают, что твердость повышается на 10,6 % (с 85 до 94 HRB). Изменение профильного радиуса рабочего инструмента от 1 до 4 мм не оказывает влияния на

Изменение	размера зерен
при осциллирую	щем выглаживании

Радиус	Размер з вдоль оси	ерна , мкм	Размер зерна поперек оси, мкм		
$R_{\rm np}, {\rm MM}$	Поверхно- стный слой	Осевая зона	Поверхно- стный слой	Осевая зона	
4	36,5		31,7		
2	37,3	54,7	32,6	48,4	
1	38,2		33,5		



Рис. 7. Распределение микротвердости HV по глубине поверхностного слоя *h*

изменение твердости. Распределение микротвердости по глубине упроченного слоя приведено на рис. 7.

Экспериментальные исследования показали, что микротвердость поверхностного слоя после осциллирующего выглаживания повышается в среднем на 23 %. Изменение профильного радиуса инструмента не влияет на микротвердость поверхностного слоя. На рис. 7 видно, что глубина упрочнения при данном режиме обработки составляет 0,5...0,75 мм. При осциллирующем выглаживании инструментом радиусом $R_{\rm np} = 4$ мм получена максимальная глубина упрочнения: h = 0,75 мм.

В результате выполненных исследований установлено, что профильный радиус рабочего инструмента оказывает существенное влияние на некоторые характеристики качества поверхностного слоя деталей, упрочненных осциллирующим выглаживанием. Результаты опытов не противоречат известным закономерностям в зоне пластического контакта инструмента и заготовки, так как изменение профильного радиуса выглаживателя сказывается в основном на величине площадки упругопластического контакта.

Выводы

Осциллирующее выглаживание существенно снижает шероховатость поверхности после механической обработки. Так, параметр Ra снижается в 3...6 раз, а Rz — в 4...8 раз. Чем больше профильный радиус рабочего инструмента, тем ниже шероховатость упрочненной поверхности.

При осциллирующем выглаживании в поверхностном слое заготовки формируются остаточные напряжения сжатия. С уменьшением профильного радиуса деформирующего инструмента остаточные напряжения сжатия возрастают. Изменение размеров зерен происходит только в поверхностных слоях, причем в осевом направлении образца зерна уменьшаются в среднем на 30...34 %, а в поперечном — на 31...35 %. Изменение радиуса рабочего инструмента незначительно сказывается на размере зерен.

После осциллирующего выглаживания твердость поверхностного слоя повышается в среднем на 10,6 %, а микротвердость — на 23 %. Изменение профильного радиуса инструмента не влияет на твердость и микротвердость материала. Увеличение радиуса инструмента ($R_{\rm пp}$) приводит к увеличению глубины упрочнения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зайдес С.А., Нгуен Ван Хинь. Влияние параметров осциллирующего выглаживания на шероховатость упрочненных поверхностей // Вестник ИрГТУ. 2 017. № 4. С. 22—29.

2. Поляк М.С. Технология упрочнения. Технологические методы упрочнения. В 2 т. Т. 2. М.: Л.В.М. — СКРИПТ, Машиностроение, 1995. 688 с.

3. Папшев Д.Д. Отделочно-упрочняющая обработка поверхностным пластическим деформированием. М.: Машиностроение, 1987. 152 с.

4. Блюменштейн В.Ю., Смелянский В.М. Механика технологического наследования на стадиях обработки и эксплуатации деталей машин. М.: Машиностроение-1, 2007. 400 с.

5. **Емельянов В.И.** Правка деталей машин поверхностным пластическим деформированием. Новгород: НовГУ, 1996. 127 с.

6. **Суслов А.Г.** Качество поверхностного слоя деталей машин. М.: Машиностроение, 2000. 320 с.

7. **Попова В.В.** Поверхностное пластическое деформирование и физико-химическая обработка. Рубцовск: Издво Рубцовского индустриального института, 2013. 98 с.

8. **Бойко Н.И.** Ресурсосберегающие технологии повышения качества поверхностных слоев деталей машин. М.: Маршрут, 2006. 198 с.

9. Степанова Т.Ю. Технологии поверхностного упрочнения деталей машин. Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2009. 64 с.

10. Реслер И., Хардерс Х., Бекер М. Механическое поведение конструкционных материалов. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 502 с.

11. Шнейдер Ю.Г. Технология финишной обработки давлением: справочник. СПб.: Политехника, 1988. 414 с. 12. Сорокин В.М. Качество поверхностного слоя и эксплуатационные свойства поверхностей деталей и методы их повышения. Н. Новгород: НГТУ, 1994. 120 с. 13. Балтер М.А. Упрочнение деталей машин. М.: Машиностроение, 1978. 184 с.

14 . Зайдес С.А., Горбунов В.Ф., Горбунов А.В. Расчет профильного радиуса ролика при обкатке нежестких валов // Вестник ИрГТУ. 2015. № 3. С. 40—44.

15. Зайдес С.А., Нгуен Ван Хинь, Фам Дак Фыонг. Устройство для поверхностного пластического деформирования: пат. 2626522 РФ, 28.07.2017.

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

up_618.indd 251



ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

УДК 534.222.2 + 621.793.79

И.С. Батраев, Е.С. Прохоров

(Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск) E-mail: ibatraev@gmail.com; prokh@hydro.nsc.ru

Совершенствование технологии детонационного напыления за счет профилирования ствола установки

Представлены результаты численного моделирования и экспериментальной реализации процесса воздействия продуктов газовой детонации на композитные частицы порошкового материала BK-25 в прямых и профилированных (с диаметром камеры сгорания больше, чем диаметр дульной секции) стволах установки для детонационного напыления. Показано, что профилирование ствола не только уменьшает продольные габаритные размеры установки, но и благотворно влияет на эффективность детонационного напыления. В частности, при использовании профилированных стволов без увеличения расхода взрывчатого газа удается повысить температуру выстраиваемых частиц и уменьшить потери напыляемого порошка.

Ключевые слова: газовая детонация, композитные частицы, детонационное напыление, ствол с переменным поперечным сечением.

Results of n umerical simulation and e xperimental studies of the effect of g as detonation products on WC-25 % Co composite particles in barrel with constant cross-section and profiled (the diameter of the combustion chamber is larger than that of the muzzle section) barrels of the detonation gun are presented. It is shown not only reduces the longitudinal dimensions of the installation, but also has beneficial effect on the detonation spraying efficiency. In particular, when profiled barrels are u sed without inc reasing the consumption of the e xplosive gaseous mixture, it is possible to increase the temperature of the sprayed particles and reduce the powder losses.

Keywords: gaseous detonation, composite particles, detonation spraying, barrel with variable cross-section.

Введение

Современные установки для детонационного напыления могут работать не только при полностью заполненном взрывчатой смесью стволе, но и при его частичном заполнении, когда оставшуюся часть ствола занимает инертный газ (воздух, азот или аргон). В этом случае порошковые частицы в зависимости от глубины их загрузки в стволе могут разгоняться потоком ударно-сжатого инертного газа и/или химически реагирующим потоком продуктов детонации (ПД). Поскольку температура ударно-сжатого газа в несколько раз ниже температуры ПД, то варьируя начальное положение x_o контактной границы "взрывчатая смесь — инертный газ", можно менять температуру частиц T_s внутри ствола и на его срезе в довольно широких пределах. Это особенно важно для легкоплавких или композитных частиц типа ВК, представляющих собой зерна тугоплавкого карбида вольфрама WC (температура плавления $T_{m2} = 3\,058$ K), которые связаны в целое относительно легкоплавким кобальтом C о (температура плавления $T_{m1} = 1\,767$ K). Температура ПД (3000...4500 K) позволяет достигать частицам температуры кипения легкоплавких материалов, поэтому перегрев частиц может негативно влиять на качество детонационных покрытий.

Надежных методов измерения температуры частиц в импульсных процессах типа детонационного напыления пока не существует, однако воздействие газового потока на порошок можно анализировать косвенными технологическими параметрами. Опыт показывает, что коэффициент использования порошка (КИП) при напылении напрямую связан с прогревом порошка, в частности, определенно отражает проплавление вылетающих из ствола частиц максимумом своего зна-

чения. Это подтверждается и результатами работ [1, 2], где параллельно с проведением эксперимента проводили расчеты температуры Т_s для сфероидизированных частиц нихрома и исследовали эффективность энергетического воздействия газового заряда на однородный по составу порошковый материал при профилировании (увеличении диаметра при сохранении объема) камеры сгорания ствола установки для детонационного напыления. Здесь под камерой сгорания условно понимается участок ствола от его закрытого торца, где происходит инициирование детонации, до места инжекции порошка в ствол. Для сопряжения камеры сгорания с дульной секцией ствола использовали патрубок с малым углом ф конического сужения (соответствует половине угла раствора конуса).

С научной и практической точки зрения интересно проанализировать возможность обобщения рекомендаций и выводов работ [1, 2] на случай использования при детонационном напылении композитных (неоднородных по составу) частиц. С этой целью в данной работе были выполнены численные и экспериментальные исследования процесса воздействия газового потока на композитные частицы ВК-25 (массовая доля кобальта — 25 %) в прямом и профилированных (с коническим переходом) стволах.

Методика проведения эксперимента

Эксперименты проводили на базе разработанного в ИГиЛ СО РАН промышленного компьютеризированного комплекса детонационного напыления CCDS2000, конструкция и возможности которого приведены в работах [3—5].

Схема установки представлена на рис. 1. Ствол с компактной камерой смешения-зажигания 1



Рис. 1. Схема установки:

1 — камера смешения-зажигания; 2 — камера сгорания; 3 — дульная секция; 4 — патрубок; 5 — компьютер; 6 — газораспределитель; 7 — свеча зажигания; 8 дозатор; 9 — подложка (объемом ~15 см³) имел камеру сгорания 2 и дульную секцию 3, которые при разных диаметрах сечения соединялись конически сужающимся патрубком 4 с углом $\phi = 10^{\circ}$. Смесь подавали в ствол через управляемый от компьютера 5 газораспределитель 6 комплекса CCDS2000, работающий на пневмораспределителях фирмы Festo (время срабатывания 2...4 мс), обеспечивавшими при характерном времени подачи компонентов взрывчатой смеси ~50 мс повторяемость объема заряда с точностью не менее 5 %. Инициирование производилось внутри специализированной камеры смешения-зажигания автомобильной свечей 7. Каждый компонент взрывчатой смеси в CCDS2000 подается через прецизионную систему стабилизации расхода. В экспериментах с частицами порошок с помощью оригинального импульсного дозатора 8 инжектировался через отверстие в боковой стенке дульной части ствола на расстоянии 9 мм от конического перехода. Состояние частиц ("твердое — расплавленное") фиксировали по результатам их взаимодействия с неподвижной подложкой 9 в виде стальной пластины толщиной 2 мм. Подложка располагалась на расстоянии 10 мм от среза ствола.

В экспериментах диаметр камеры сгорания D = 16, 20, 26 и 33 мм при неизменном диаметре дульной части d = 16 мм. Для всех стволов длина дульной секции $L_b = 0,3$ м, а длину камеры сгорания L_c варьировали таким образом, чтобы ее полный объем V_c , включая конический переход, оставался постоянным, соответствующим объему камеры сгорания прямого ствола диаметром 16 мм и длиной 1 м ($V_c = 201$ см³).

Таким образом, общая длина $L = L_b + L_c$ прямого ствола составляла 1,3 м. По мере увеличения диаметра камеры сгорания длина *L* для профилированных стволов уменьшается. Например, при D = 33 мм общая длина профилированного ствола $L \approx 0,56$ м.

Эксперименты выполнены с частицами сфероидизированного порошка ВК-25 узкой фракции 50...63 мкм. В качестве взрывчатой смеси была выбрана эквимолярная ацетиленокислородная смесь $C_2H_2 + O_2$. Для исследования энергетического воздействия газового заряда на частицы варьировали степень заполнения взрывчатой смесь. Энергетическое воздействие оценивали по величине КИП при напылении на подложку. Для подтверждения стабильности режима напыления, а именно сохранения условия повторяемости массы наносимого покрытия и его толщины, для каждого варианта эксперимента напыляли не менее трех образцов.

Численное моделирование

Расчеты баллистики порошка внутри ствола реализованы в рамках квазиодномерной математической модели, основные положения которой изложены в работах [6—8]. В отличие от работ [1, 2] для расчета температуры композитных частиц были внесены следующие изменения.

В соответствии с работами [6—8] приток тепла от газовой к конденсированной фазе описывается уравнением, сформулированным для энтальпии частиц H_s , которое автоматически учитывает возможные фазовые переходы (например, плавление). Для неоднородных по составу частиц с массовым содержанием легкоплавкого материала $\varepsilon = m_{s1}/m_s$ (где $m_s = m_{s1} + m_{s2}$ — масса частицы) температуру T_s по энтальпии можно определить из следующих соотношений:

$$H_{s} = \int_{0}^{T_{s}} C_{s}(T) dT, T_{s} < T_{m1};$$

$$H_{s} = \int_{0}^{T_{s}} C_{s}(T) dT + \Delta m_{s1} / m_{s} H_{m1}, T_{s} = T_{m1};$$

$$H_{s} = \int_{0}^{T_{s}} C_{s}(T) dT + \varepsilon H_{m1}, T_{m1} < T_{s} < T_{m2};$$

$$H_{s} = \int_{0}^{T_{s}} C_{s}(T) dT + \varepsilon H_{m1} + \Delta m_{s2} / m_{s} H_{m2}, T_{s} = T_{m2};$$

$$H_{s} = \int_{0}^{T_{s}} C_{s}(T) dT + \varepsilon H_{m1} + (1 - \varepsilon) H_{m2}, T_{s} > T_{m2},$$

где $C_s = \varepsilon C_{s1} + (1 - \varepsilon)C_{s2}$ — средняя удельная теплоемкость; Δm_s — расплавленная масса; H_m — теплота плавления. Нижними индексами "1" и "2" обозначены параметры, относящиеся к легкоплавкой и тугоплавкой составляющим частицы соответственно.

Расчет средней плотности частицы проводили следующим образом:

$$\rho_s = \frac{\rho_{s1} \rho_{s2}}{\epsilon \rho_{s1} + (1 - \epsilon) \rho_{s2}}$$

Анализ численного решения проведен для смеси $C_2H_2 + O_2$. Степень заполнения ствола взрывчатой смесью β , %, соответствовала условиям эксперимента. Исходя из математической модели, это означало, что начальное положение плоской контактной границы x_g , определялось по объему взрывчатой смеси в стволе. Например, при 100%-ном заполнении ствола — $x_g = L$, а при заполнении газовым зарядом только камеры сгорания (когда $\beta \approx 77$ %) — $x_g = L_c$. Отсчет расстояния x_g осуществляли от закрытого торца ствола. Расчеты выполнены для единичных частиц BK-25 ($\varepsilon = 0,25$) диаметром $d_s = 50...63$ мкм. Теплофизические характеристики для материалов, входящих в состав данных композитных частиц, приведены в работе [8]. Глубину загрузки частиц в дульной части ствола l_s , если ее отсчитывать от его среза, варьировали в диапазоне 284...300 мм, что соответствует степени локализации порошка (диаметр d = 1.6 мм) перед "выстрелом" в эксперименте.

Качество детонационных порошковых покрытий в основном определяется скоростью u_s и температурой T_s метаемых частиц [9]. Значения этих параметров частиц на вылете из ствола детонационной установки напрямую зависят от формы, размеров области сгорания, точнее, от объема взрывчатой смеси V_c , который поступает в ствол перед выстрелом.

Для сопоставления данных численного моделирования с экспериментом по результатам расчетов (с учетом реального разброса частиц по размерам и начальным положениям в стволе) проводили оценку средних значений массовых (на единицу массы) скорости \overline{u}_s , температуры \overline{T}_s частиц на вылете из ствола:

$$\overline{u}_{s} = \frac{\sum_{i} (u_{s} d_{s}^{3})_{i}}{\sum_{i} (d_{s}^{3})_{i}}, \ \overline{T}_{s} = \frac{\sum_{i} (T_{s} d_{s}^{3})_{i}}{\sum_{i} (d_{s}^{3})_{i}}, \ (1$$

где *i* — порядковый номер частицы.

При этом полагали, что частицы имеют равномерное распределение как по диаметру d_s , так и по глубине их загрузки l_s . Шаг по d_s составлял 1 мкм, а по $l_s - 1$ мм.

Поскольку в состоянии фазового перехода (плавления) температура частицы T_s не меняется, то в расчетах эффективность энергетического воздействия газового потока дополнительно оценивали по степени проплавления материала, входящего в ее состав $\delta_{sk} = \Delta m_{sk}/m_{sk} \times 100 \%$ (где k = 1 или 2). Тогда по аналогии с (1) можно также определить и среднемассовую степень проплавления легкоплавкого или тугоплавкого материала при вылете частиц из ствола:

$$\overline{\delta}_{sk} = \frac{\sum\limits_{i} (\delta_{sk} d_s^3)_i}{\sum\limits_{i} (d_s^3)_i}.$$

Обсуждение результатов

Первоначально численные и экспериментальные исследования выполнены для прямого ствола. На рис. 2 представлены результаты расчетов

среднемассовой степени проплавления кобальта $\overline{\delta}_{s1}$ внутри частиц и экспериментальные данные КИП в зависимости от начального положения контактной границы x_{a} .

Видно, что напыление порошка ВК-25 возможно только при прогреве частиц до температуры T_{m1} (при $x_g > 0,65$ м или $\beta > 50$ %). Величина КИП возрастает с увеличением δ_{s1} , что согласуется с выводами [1, 2]. Однако при $\delta_{s1} = 100$ % ($x_g \approx 0,85$ м) отчетливо выраженного максимума КИП не наблюдается. По мере увеличения степени заполнения ствола взрывчатой смесью КИП продолжает расти, достигая значения почти 41 % при $x_g = 1$ м, когда взрывчатая смесь полностью заполняет камеру сгорания. При этом, как показывают расчеты, температура частиц на вылете из ствола в зависимости от их диаметра находится в диапазоне 2350...2650 К, т.е. наблюдается явная корреляция между T_s и КИП.



Рис. 2. Среднемассовая степень проплавления Со при вылете частиц ВК-25 из прямого ствола в зависимости от начального положения контактной границы перед "выстрелом":

 $1 - \overline{\delta}_{s1}; 2 - KИП$

Экспериментальные и расчетные данные при различной степени заполнения прямого ствола взрывчатой смесью

β, %	65	69	73	77	81	85	88	92
<i>хg</i> , м	0,85	0,90	0,95	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20
КИП, % (экспе- римент)	22,0	26,9	34,7	40,9	45,8	49,1	49,9	51,1
\overline{T}_s , K (pacчet)	1937	2100	2280	2445	2522	2528	2565	2576
<i>ū_s</i> , м/с (расчет)	346,2	339,7	329,5	320,0	312,5	312,4	312,3	312,2

Это можно проследить и по данным, представленным в таблице. С увеличением β растет и среднемассовая температура частиц \overline{T}_s при незначительном снижении \overline{u}_s . В целом приобретаемая частицами энергия, включающая тепловую и кинетическую, также возрастает. Если проанализировать темпы роста T_s и КИП, то они заметно снижаются, когда взрывчатая смесь начинает заполнять и дульную часть ствола ($\beta > 77\%$). Это означает, что избыточное заполнение ствола взрывчатой смесью (превышающее объем камеры сгорания V_c) малоэффективно. Поэтому дальнейшие исследования по воздействию потока продуктов детонации на композитные частицы при профилировании (увеличении диаметра *D* при сохранении объема) камеры сгорания ствола выполнены для случая $\beta = 77 \%$. Такой подход позволил для всех стволов обеспечить одинаковый объем газового заряда (одинаковый запас потенциальной химической энергии) перед "выстрелом".

Для анализа эффективности воздействия газового заряда на композитные частицы в профилированных стволах использовали безразмерные относительные значения для коэффициента использования порошка <КИП>, среднемассовой скорости < \overline{u}_s > и среднемассовой температуры < \overline{T}_s > частиц. Обезразмеривание происходило таким образом, чтобы для прямого ствола при полном заполнении камеры сгорания все эти параметры были равны 1.

Результаты расчетов $< \overline{u}_s > u < \overline{T}_s > в$ зависимости от диаметра камеры сгорания *D* приведены на рис. 3.

Видно, что изменение значения *D* в диапазоне 16...36 мм незначительно влияет на скорость (кинетическую энергию) частиц ВК-25, что согласуется с выводами [1, 2], полученными для однород-



Рис. 3. Относительные значения среднемассовой скорости и температуры частиц на вылете из профилированного ствола в зависимости от диаметра камеры сгорания: $1 - \langle \overline{T}_s \rangle$; $2 - \langle \overline{u}_s \rangle$; $3 - \langle \text{K} \text{M} \text{H} \rangle$

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

ных по составу частиц без учета их возможного дробления. При этом изменения температуры частиц более заметны. Значения $<\bar{T}_s >$ максимальны при использовании профилированных стволов с диаметром камеры сгорания *D* около 22 мм.

Как следует из рис. 3, с ростом температуры частиц возрастает и <КИП> в эксперименте. Это еще раз подтверждает предположение об отчетливо выраженной корреляции между температурой частиц, которую они приобретают при межфазном взаимодействии с химически реагирующим газовым потоком в стволе детонационной установки, и КИП.

Выводы

Таким образом, при напылении композитных порошковых материалов для эффективного сцепления нагретых частиц с подложкой недостаточно условия полного проплавления материала связки. Они должны обладать более высоким запасом тепловой энергии. Температуру частиц T_s можно повысить путем профилирования (увеличении диаметра при сохранении объема) камеры сгорания ствола установки для детонационного напыления.

Установлено, что увеличение сечения камеры сгорания до 4 раз приводит к росту T_s (на 100...250 К) без снижения скорости движения частиц. Это должно благоприятно повлиять на качество детонационных покрытий и увеличить коэффициент использования порошков типа ВК.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Батраев И.С., Прохоров Е.С., Ульяницкий В.Ю. Исследование воздействия продуктов газовой детона-

ции на твердые частицы в каналах переменного сечения // XV Харитоновские тематические научные чтения: сборник тезисов докладов. Саров: Изд-во РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2013. С. 402—404.

2. Батраев И.С., Прохоров Е.С., Ульяницкий В.Ю. Разгон и нагрев порошковых частиц продуктами газовой детонации в каналах с коническим переходом // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С. 78—86.

3. Ulianitsky V., Sht ertser A., Z lobin S., Smu rov I. Computer-Controlled D etonation S praying: Fr om P rocess Fundamentals Toward Advanced Applications // Journal of Thermal Spray Technology. 2011. Vol. 20. Iss. 4. P. 791–801.

4. **Ульяницкий В.Ю.** CCDS2000 — оборудование нового поколения для детонационного напыления // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 10. С. 36—41.

5. Dudina D.V., Batraev I.S., Ulianitsky V.Yu., Korchagin M.A. Possibilities of the Computer-Controlled Detonation Spraying met hod: a c hemistry viewpoint // C eramics International. 2014. Vol. 40. \mathbb{N} 2. P. 3253–3260.

6. Бойко В.М., Григорьев В.В., Ждан С.А., Карнаухов А.А., Папырин А.Н. Исследование динамики ускорения и нагрева металлических частиц за детонационной волной // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19. № 4. С. 133—136.

7. **Прохоров Е.С.** Динамика разгона и нагрева мелкодисперсных частиц пересжатыми детонационными волнами // Динамика сплошной среды. 1984. Вып. 68. С. 108—115.

8. Карамышева С.А., Прохоров Е.С. Влияние формы и степени заполнения ствола взрывчатой смесью на параметры разгона частиц в установках детонационного напыления // Вопросы использования детонации в технологических процессах: сб. науч. тр. Новосибирск: Ин-т гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО АН СССР, 1986. С. 105—118.

9. Гавриленко Т.П., Николаев Ю.А., Прохоров Е.С., Ульяницкий В.Ю. О механизмах образования покрытий при газотермическом напылении // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 2. С. 110—123.



УДК 669.15-194.56:533.9

¹А.В. Матюшкин, ² М.Г. Голковский, ¹С.Ф. Гнюсов

(¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск) E-mail: toli4@sibmail.com

Особенности формирования структуры наплавленного металла и ЗТВ конструкционной стали в условиях вневакуумной электронно-лучевой наплавки

Рассмотрена особенность формирования структуры и свойств покрытий на основе стали 10Р6М5, переходной зоны между наплавленным покрытием и основным металлом (сталь 4 0Х), зоны термического влияния (ЗТВ) в зависимости от числа проходов релятивистского электронного пучка, выведенного в атмосферу. Для покрытий характерно дендритное строение наплавленного металла. Толщина упрочненного слоя возрастает с 1200 до 2800 мкм при увеличении числа проходов электронного пучка, выведенного пучка от 1 до 3. Установлено, что ЗТВ независимо от числа обработок состоит из трех участков общей протяженностью 2,4...2,5 мм. Для всех участков ЗТВ наблюдается повышение дисперсности структурных составляющих. Показано, что покрытие имеет среднюю микротвердость $HV \approx 7 \Gamma\Pi a$. В ЗТВ для участков I и II характерно повышение микротвердости до 3,5...4,0 ГПа, что связано с присутствием в структуре участка I мартенсита и бейнита и дисперсной структуры перлита в участке II.

Ключевые слова: релятивистский электронный пучок, покрытие, зона термического влияния, микроструктура, микротвердость.

The specific feature of structure and coverings properties formation based on 10P6M5 steel, transition zone between welded overlay and the base metal (40Cr steel), heat affected zone depending on the number of passes of the relativistic E-beam put into the atmosphere is considered. Dendritic structure of all-weld-metal is specific for coatings. Hardened layer thickness increases from 1200 up to 2800 μ m as the number of passes of E-beam is increased from 1 up to 3. It is stated that the heat affected zone is consist of three areas total length of which is 2.4...2.5 mm regardless of treatment numbers. Dispersion increase of structural constituents is observed for all areas of the heat affected zone. The covering is indicated to have average microhardness 7 GPa. The increase of microhardness up to 3.5...4.0 GPa is characteristic of I and II areas in the heat affected zone. It is connected with martensite and bainite presence in the structure of I area, and dispersion structure of perlite in the II area.

Keywords: electron-beam facing, hardfacing, heat-affected zone, microstructure, microhardness.

Введение

Для уменьшения износа рабочих поверхностей деталей механизмов и машин часто требуется создание упрочненных слоев значительной толщины (от нескольких сотен микрометров до 1...5 мм). Данные покрытия должны одновременно удовлетворять ряду требований к износостойкости, жаропрочности, коррозионной стойкости, т.е. быть многофункциональными [1]. В зависимости от назначения детали изготавливают из различных марок экономно легированных конструкционных сталей (например, стали 45, 40Х), которые подвергаются термической обработке на феррито-перлитную структуру с различной степенью дисперсности перлита (например, сорбит отпуска). При нанесении покрытий на такие термоупрочненные детали воздействие на основной металл должно быть минимальным. Поэтому для создания многофункциональных покрытий можно использовать концентрированные потоки энергии (КПЭ) (лазерная, электронно-лучевая и плазменная порошковая наплавки) [2].

Эффективным источником с высокой объемной и поверхностной плотностью энергии является поток высокоэнергетичных электронов, выведенных в атмосферу. Промышленные ускорители электронов с выводом мощного релятивистского электронного пучка в атмосферу разработаны и производятся в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Пучок фокусируется и выпускается в атмосферу через отверстие малого диаметра [3].

Для того чтобы покрытие обладало многофункциональными свойствами при большом ко-

личестве теплосмен (нагрев — охлаждение), наиболее подходит наплавочный материал на основе быстрорежущей стали [2]. При реализуемых в условиях электронно-лучевой наплавки скоростях нагрева и охлаждения в данной стали можно сохранить некоторое количество остаточного аустенита и растворить большое количество упрочняющей фазы в твердом растворе. Многопроходная наплавка позволит частично обеспечить старение ранее наплавленных слоев (выделение дисперсных упрочняющих частиц), что может существенно увеличить их износостойкость [4—8].

Еще более значимой проблемой является изучение структуры и свойств переходной зоны между наплавленным покрытием, основным металлом и зоной термического влияния (3TB), поскольку от этого зависит работоспособность всего покрытия и предварительно термообработанных деталей в целом.

Цель работы — изучить особенность формирования структуры и микротвердости наплавляемого покрытия, переходной зоны между наплавленным покрытием и основным металлом (сталь 40X), 3TB в зависимости от числа проходов релятивистского электронного пучка, выведенного в атмосферу.

Материалы, оборудование и методы исследования

В качестве наплавочного материала в работе использовали порошок из стали 10P6M5 дисперсностью до 100 мкм. В качестве флюса в него добавляли MgF_2 в количестве 20 %. Наплавку проводили на пластины размером $100 \times 50 \times 17$ мм, изготовленные из отожженной стали 40X. Число оплавлений электронным пучком с насыпкой новых слоев порошка варьировалось от 1 до 3. Перед каждым последующим проходом шлаковую корку полностью удаляли.

Для нанесения покрытий использовали ускоритель высокоэнергетичных (мощностью до 100 кВт) релятивистских электронов, выведенных в атмосферу (НИИ ЯФ СО РАН (г. Новосибирск)), показанный на рис. 1.

Для увеличения площади обработки пучок сканировали с помощью электромагнитного сканирующего устройства в направлении, поперечном к направлению перемещения изделия. Ширина сканирования составляла ~5 см, частота сканирования — 20...50 Гц. Изделие с помещенным на его поверхности слоем порошка (плотность насыпки 0,45 г/см³) проходило под сканирующим пучком со скоростью 1 см/с. Смесь порошка с флюсом одновременно прогревалась по всей его толщине с захватом некоторого слоя основы.

Для выявления структуры образцы подвергали химическому травлению 4%-ным раствором HNO₃ в этиловом спирте. Для выявления структуры покрытия образцы травили однократно (20 с) и двухкратно (20 с + 20 с). Анализ структуры в 3TB основного металла (сталь 40Х) осуществляли после однократного травления в течение 10 с. Структуру наплавленных покрытий изучали с помощью оптического микроскопа "OLYMPUS GX51" с комплектом прикладных программ SIAMS 700. Фазовый состав покрытий исследовали рентгеноструктурным анализом (PCA) на рентгеновском



Рис. 1. Схема ускорителя электронов, обеспечивающего вывод пучка электронов в воздушную атмосферу: *1* — корпус ускорителя; *2* — блок управления инжектором; *3* — высоковольтный блок; *4* — ускорительная трубка; *5* — пучок электронов; *6* — высоковакуумные насосы; *7* — устройство выпуска электронного пучка в атмосферу; *8* — вакуумные затворы; *9* — полюса электромагнитной развертки; *10* — размах колебаний пучка

электронов; 11 — наплавленный слой; 12 — заготовка

дифрактометре "ДРОН—УМ1" в фильтрованном кобальтовом K_{α} -излучении. Для количественного фазового анализа использовали значения интегральной интенсивности дифракционных линий (111) γ -фазы и (110) α -фазы. Химический состав покрытий определяли с использованием оптико-эмиссионного спектрометра " PMI—MASTER Sort".

Микротвердость (HV) покрытий и основного металла (подложки) измеряли на приборе ПМТ-3 (ГОСТ 9450—76) с шагом по глубине 100 мкм при нагрузке 0,981 и 0,490 Н. Измерения проводили по двум дорожкам со смещением уколов в дорожках на 50 мкм, что позволило построить распределение микротвердости по глубине покрытия и основы с шагом 50 мкм.

Результаты исследования и их обсуждение

В зависимости от числа нанесенных слоев наблюдаются изменения толщины проплавления основного металла. В ходе первой и второй обработок электронным пучком происходит подплавление основного металла на общую глубину 1500 мкм (750 + 750). Третий проход не приводит к дополнительному подплавлению подложки.

В табл. 1 представлены результаты расчета химического состава покрытия в зависимости от числа нанесенных слоев. В качестве исходных данных для расчета были взяты химический состав порошка стали 10Р6М5 и его масса. В табл. 2 даны результаты исследования химического состава по-

Химический состав покрытий (расчет), %, в зависимости от числа нанесенных слоев

Число слоев	W	Мо	Cr	V	С	Fe
1	2,18	1,8	1,45	0,70	0,30	
2	2,18	1,82	1,45	0,73	0,30	Остальное
3	2,70	2,30	1,80	0,90	0,37	

Таблица 2

Таблица 1

Химический состав покрытий, %, полученный с помощью оптико-эмиссионного спектрометра "PMI—MASTER Sort", в зависимости от числа нанесенных слоев

Число слоев	W	Мо	Cr	V	С	Fe		
1	1,84	1,65	1,15	0,60	0,30			
2	2,94	2,67	1,50	0,80	0,40	Остальное		
3	4,80	3,90	2,90	1,04	0,60			

крытия, полученного с использованием оптикоэмиссионного спектрометра "PMI—MASTER Sort".

Анализ данных табл. 1 и 2 свидетельствует о том, что химические составы покрытия после 1-го и 2-го проходов, полученные с помощью расчета и оптико-эмиссионного спектрометра, практически совпадают и отличаются от исходного состава стали 10Р6М5. Это связано с подплавлением основы и, следовательно, с уменьшением концентрации легирующих элементов в покрытии. Результаты расчета для 3-го слоя отличаются от полученных экспериментально. Это обусловлено отсутствием подплавления основы, которое в расчетах трудно было учесть.

Для всех покрытий характерно дендритное строение наплавленного металла. Наибольшая длина дендритов наблюдается в объеме покрытия после 1-го прохода электронным пучком (рис. 2, *a*). Далее с увеличением числа обработок в объеме металла покрытия 2-го и 3-го проходов длина дендритов уменьшается (рис. 2, *б*, *г*). Толщина упрочненного слоя с увеличением числа обработок повышается с 1200 до 2800 мкм. В покрытии могут наблюдаться отдельные крупные поры (рис. 2, *б*). После однократного травления игольчатый мартенсит в покрытиях не выявляется (рис. 2, *б*, *г*) и только после двукратного травления он явно просматривается (рис. 2, *a*, *в*).

На рис. 3 представлены фрагменты дифрактограмм исследуемых покрытий и результаты индицирования дифракционных максимумов. Одновременный анализ микроструктуры (см. рис. 2, e, c), результатов РСА (рис. 3) и данных работы [2] позволяет утверждать, что по границам зерен выделяется эвтектика, состоящая из древовидных кристаллов карбида типа M₆C. В этих же областях наблюдаются равноосные дисперсные выделения частиц карбида ванадия (d = 0, 5...1, 0 мкм).

Матрица в покрытии находится в аустенитомартенситном состоянии. Доля остаточного аустенита от общего объема матрицы, рассчитанная по данным PCA, с увеличением числа проходов растет с 15 до 25 %. Это связано с уменьшением доли участия основного металла в наплавляемом покрытии и, соответственно, с увеличением концентрации легирующих элементов, растворенных в упрочненном слое (см. табл. 2 и [2]).

На рис. 4 представлена макроструктура поперечного сечения покрытия и основного металла после одного и двух проходов электронного пучка. Общая протяженность ЗТВ для обоих образцов не превышает 2,4...2,5 мм.

В зоне термического влияния, помимо переходной зоны между наплавленным покрытием и

ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

0





Рис. 2. Структура покрытий стали 10Р6М5 после 1-го (*a*, *в* – двухкратное травление) и 3-го (*б*, *г* – однократное травление) прохода электронным пучком





основным металлом, можно выделить три участка, отличающихся макростроением (см. рис. 4). Для образца, покрытие которого было сформировано за один проход, участок, непосредственно прилегающий к переходной зоне, имеет грубую мартенситно-бейнитную структуру (рис. 5, *a*). Это связано со значительным перегревом исходного аустенитного зерна. Толщина этого участка не превышает 600 мкм. Далее формируются два участка, в которых уменьшается размер как ферритных зерен, так и перлитных колоний. Это обусловлено для более нагретого металла (см. участок II, рис. 4, *a* и 5, *в*) перекристаллизацией, а для участка III (см. рис. 4, *а*) — рекристаллизацией (см. рис. 5, *г*). Толщина участка II составляет ~1000 мкм, а участка III — 700 мкм. Ниже участ-

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6



Рис. 4. Структура поперечного сечения образцов из стали 40X с наплавленным покрытием:

a — один проход; δ — два прохода. Буквы а—д соответствуют микроструктурам, представленным на рис. 5, a—d и рис. 6, a—c ка III микроструктура не отличается от исходной стали 40X (рис. 5, ∂).

Для образца, наплавленного за два прохода электронного луча, участок с грубой мартенситнобейнитной структурой отсутствует (см. рис. 4, δ). Все три участка по мере удаления от зоны сплавления характеризуются увеличением дисперсности структурных составляющих (рис. 6, δ —e). Это обусловлено меньшей температурой в 3TB при нанесении металла покрытия во 2-м проходе. Необходимо отметить, что для участка I (особенно в верхней его части, см. рис. 4, δ), наряду с феррит-





Рис. 5. Микроструктура в ЗТВ основного металла стали 40Х после наплавки стали 10Р6М5 за один проход (см. рис. 4, а)

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

•



Рис. 6. Микроструктура в ЗТВ основного металла стали 40Х после наплавки стали 10Р6М5 за два прохода (см. рис. 4, б)

20 мкм

в)



Рис. 7. Изменение микротвердости по толщине покрытия L на стали 40X после одного (*a*) и двух (*б*) проходов электронного пучка

ными зернами, характерно наличие мартенсита и бейнита пластинчатой морфологии (см. рис. 6, δ). Протяженность участков I, II и III равна 800, 800 и 600 мкм соответственно (см. рис. 4, δ).

Для переходной зоны между наплавленным покрытием и основным металлом для исследуемых образцов характерно наличие аустенитно-мартенситной структуры (см. рис. 5, *а* и 6, *a*). Микроструктура ЗТВ для покрытий, сформированных за три прохода электронного пучка, практически не отличается от структуры ЗТВ, полученной за два прохода электронного пучка.

20 мкм

г)

Анализ представленных зависимостей изменения микротвердости по толщине покрытий на

стали 40Х свидетельствует о том, что покрытие имеет в среднем величину HV = 7 ГПа (рис. 7). В ЗТВ для участков I и II характерно повышение микротвердости до 3,5...4,0 ГПа, что связано с присутствием в структуре участка I мартенсита и бейнита и дисперсной структуры перлита на участке II. Далее микротвердость снижается до значений 2,0...2,5 ГПа, характерных для исходного значения стали 40Х. Необходимо отметить, что для второго и третьего образцов, где для всей ЗТВ характерна более дисперсная структура (см. рис. 5, δ —*г*), разброс микротвердости менее значителен (рис. 7, δ).

Выводы

1. Для покрытий на основе быстрорежущей стали 1 0Р6М5 характерно дендритное строение наплавленного металла. Толщина упрочненного слоя возрастает с 1200 до 2800 мкм при увеличении числа проходов электронного пучка от 1 до 3. По границам дендритов выделяется эвтектика, состоящая из древовидных кристаллов карбида типа M_6C и γ -твердого раствора. В этих же областях наблюдаются равноосные дисперсные выделения частиц карбида ванадия. Количество остаточного аустенита с увеличением числа проходов электронного пучка возрастает с 15 до 25 % от общего объема матрицы.

2. В ходе 1-го и 2-го проходов электронным пучком происходит подплавление основного металла на общую глубину 1500 мкм, 3-й проход не приводит к дополнительному подплавлению подложки. Общая протяженность ЗТВ независимо от числа проходов электронного пучка не превышает 2,4...2,5 мм. Для переходной зоны между наплавленным покрытием и основным металлом для исследуемых образцов характерно наличие аустенитно-мартенситной структуры. В ЗТВ можно выделить три участка, отличающихся дисперсностью структурных составляющих.

3. Для образца, покрытие которого было сформировано за один проход, участок I, непосредственно прилегающий к переходной зоне, имеет грубую мартенситно-бейнитную структуру, толщина которого не превышает 600 мкм. Далее формируются два участка, в которых уменьшается размер как ферритных зерен, так и перлитных колоний. Это обусловлено для более нагретого металла перекристаллизацией, а для участка III — рекристаллизацией. Толщина участка II составляет ~1000 мкм, а участка III — 700 мкм. 4. Для образцов, наплавленных за два и три прохода электронного пучка, для всех участков ЗТВ наблюдается увеличение дисперсности структурных составляющих. Это особенно характерно для участка I ЗТВ, где после первого прохода электронного пучка сформировалась грубая мартенситно-бейнитная структура.

5. Покрытие имеет среднюю микротвердость НV на уровне 7 ГПа. В ЗТВ для участков I и II характерно повышение микротвердости до 3,5...4,0 ГПа, что связано с присутствием в структуре первого участка мартенсита и бейнита и дисперсной структуры перлита во втором участке. Далее микротвердость снижается до исходного значения 2,0...2,5 ГПа, характерного для исходного состояния стали 4 0Х. Необходимо отметить, что для образцов после второго и третьего прохода электронного пучка, где для всей зоны термического влияния характерна более дисперсная структура, разброс микротвердости в ЗТВ менее значителен.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Assessment of oxide scales influence on wear damage of HSM work rolls / O. Joos, C. Boher, C. Vergne // Wear 2007. № 263. P. 198–206.

2. **Гнюсов С.Ф., Дураков В.Г.** Электронный луч в формировании неравновесных структур. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012, 112 с.

3. **Technological** applications of BINP industrial electron accelerators with focused beam extracted into atmosphere / S.N. Fadeev, M.G. Golkovski, A.I. Korchagin // Radiation Physics and Chemistry 2000. Vol. 57. № 3–6. P. 653–655.

4. **Формирование** упрочняющих покрытий методом наплавки в пучке релятивистских электронов / И.М. Полетика, М.Г. Голковский и др. // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 5. С. 29—41.

5. **Особенности** технологии наплавки и подготовки композиционных наплавочных смесей. Ч. 1 / С.Ф. Гнюсов, В.Г. Дураков и др. // Сварочное производство. 2007. № 12. С. 12—15.

6. **Григорьянц А.Г.** Технологические процессы лазерной обработки: учебное пособие для вузов / под ред. А.Г. Григорьянца. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. 664 с.

7. Поляк М.С. Технология упрочнения: Технологические методы упрочнения. В 2-х т. Т. 1. М.: Машиностроение, Л.В.М. СКРИПТ, 1995. 827 с.

8. Поляк М.С. Технология упрочнения: Технологические методы упрочнения. В 2-х т. Т. 2. М.: Машиностроение, Л.В.М. СКРИПТ, 1995. 685 с.



ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

УДК 621.357.7

Р.К. Салахова, А.Б. Тихообразов, Т.Б. Смирнова

(Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов) E-mail: lab2viam@mail.ru

Об эффективности применения пенообразователя СНROM P-1 при электролитическом хромировании

Представлены результаты экспериментов по измерению коэффициента поверхностного натяжения саморегулирующегося электролита хромирования с пенообразователем СНROM P-1 и без добавления данного ПАВ с использованием сталагмометрического метода. Предложена рабочая формула расчета коэффициента поверхностного натяжения электролита по эталонной жидкости (дистиллированная вода). Разработана методика контроля уноса хромового ангидрида в воздух рабочей зоны и определено его содержание над зеркалом ванны путем анализа технологических проб.

Ключевые слова: гальваническое производство, саморегулирующийся электролит хромирования, поверхностно-активное вещество, пенообразователь С HROM P-1, коэффициент поверхностного натяжения, сталагмометрический метод.

The results of experiments on measuring the surface tension coefficient of self-regulating chromium electrolyte with CHROM P-1 foaming agent and without adding th is surfactant using the stalagmometric method are presented. A working formula is proposed for calculating the coefficient of the surface tension of the electrolyte over the reference liquid (distilled water). A technique for controlling the entrainment of chromic anhydride in the air of the working area is developed and its content is determined over bath mirror by analyzing technological samples.

Keywords: galvanic production, self-regulating chromium electrolyte, surfactant, foam generator CHROM P-1, surface tension coefficient, stalagmometric method.

Введение

В решении комплекса проблем по повышению надежности работы авиационной техники и увеличению сроков ее службы важное место занимают вопросы повышения износостойкости пар трения и высоконагруженных деталей ответственного назначения. Одним из основных методов защиты узлов и агрегатов летательных аппаратов от износа является электролитическое хромирование [1—3].

Производство перспективных изделий машиностроения требует совершенствования традиционных технологий обработки конструкционных материалов, а также неуклонного развития энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий их переработки [4]. Реализация стратегических направлений развития материалов, технологий и созданных на их основе перспективных концептов [5] предполагает развитие инновационных технологий упрочнения и комплексной защиты металлов, в том числе электрохимическим способом с применением гальванических методов. При этом приоритетной задачей технологического прорыва гальванотехники является минимизация вредного воздействия гальванических производств на окружающую среду. Только при этом условии можно рассчитывать в долгосрочной перспективе на переход конкурентоспособных гальванических технологий в шестой "технологический уклад", на пороге которого находятся передовая отечественная наука и экономика [6]. Именно экологический критерий гальванического производства [7] определяет сегодня будущее этой отрасли промышленности и ее адаптацию в новом технологическом укладе.

Ввиду многообразия задач, решаемых методами гальванохимической обработки материалов, гальванотехника является одним из крупных потребителей обширной номенклатуры химических веществ как неорганического, так и органическо-

го происхождения с различными токсикологическими характеристиками. Поэтому для перехода классической гальваники на новый технический уровень необходимо разработать комплекс организационных и природоохранных мероприятий по повышению химической и экологической безопасности гальванического производства [8—10].

Среди многочисленных гальванических процессов традиционное хромирование занимает особое место [11]. Это связано как с востребованностью хромовых покрытий, обладающих рядом уникальных, присущих только этому покрытию свойств (высокая твердость, повышенное сопротивление износу, химическая стойкость, гидрофобность и жароустойчивость) [12], так и с необходимостью постоянного совершенствования процесса хромирования ввиду малого выхода по току, низкой рассеивающей способности и высокой токсичности используемых соединений шестивалентного хрома. С одной стороны, проводятся исследования по усовершенствованию и уменьшению экологической нагрузки процессов хромирования на основе хромовой кислоты, с другой — разработка эффективных и малотоксичных процессов на основе соединений Cr (III).

В последнее время несколько снизилась активность поиска эффективных электролитов хромирования на основе низковалентных соединений хрома, так как исследователи столкнулись с рядом трудностей, связанных со сложной химией комплексных соединений трехвалентного хрома, что, по-видимому, и является причиной нестабильности электролитов и удовлетворительной воспроизводимости результатов. В связи с этим технология "трехвалентного хромирования" пока не нашла широкого применения, ее использование ограничено хромированием с толщиной покрытия до 40 мкм [13].

Поэтому на сегодняшний день актуальной задачей по-прежнему остается проведение исследований по усовершенствованию традиционных "шестивалентных" электролитов с обязательным условием уменьшения экологической нагрузки процессов хромирования на основе хромовой кислоты. В настоящее время сложилось два основных направления снижения вредного воздействия процесса стандартного хромирования на окружающую среду и здоровье человека:

— замена высококонцентрированных электролитов на менее концентрированные (разбавленные) [14];

— добавление различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) для уменьшения выноса электролита в атмосферу.

В процессе хромирования происходят диспергирование и унос высокотоксичного электролита пузырьками анодных и катодных газов. Для защиты работающих на ванне существенным дополнением к вентиляции является пенная защита, которая ограничивает туманообразование [15].

Цель работы — оценка эффективности добавления в электролит хромирования пенообразователя CHROM P-1 как поверхностно-активного вешества, обеспечивающего снижение образования токсичного аэрозоля оксида хрома (VI) над ванной и уноса электролита во время электролитического хромирования, т.е. проявляющего в целом поверхностную активность на границе раздела фаз вода-воздух. Это достигается за счет уменьшения поверхностного натяжения электролита, поэтому были проведены сравнительные измерения коэффициента поверхностного натяжения электролита в присутствии данной добавки и без нее и отработана методика количественного определения аэрозоля хромового ангидрида в воздухе рабочей зоны производственного помещения.

Пенообразователь СН ROM P -1 предлагается взамен широко используемого еще со времен Советского Союза хромоксана. Такая необходимость возникла в связи с тем, что единственным поставщиком хромоксана была Украина, экономические связи с которой практически прерваны. В настоящее время мелкосерийное производство (синтез) хромоксана налажено в некоторых научно-производственных объединениях Московской области. Работа посвящена тестированию имеющегося на рынке ПАВ пенообразователя СН ROM P -1 как аналога хромоксана.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали саморегулирующийся электролит хромирования [16], содержащий поверхностно-активную добавку СНROM Р-1. Производитель добавки — ЗАО "CHROMTECH", торговое название пенообразователь L IKONDA[®] CHROM Р-1. По типу гидрофильной группы вещество СНROM Р-1, как и хромоксан, относится к наиболее распространенному классу анионных ПАВ [17], по химическому составу — механическая смесь органических и неорганических соединений, и представляет собой растворимый в воде кристаллический порошок белого цвета. Физико-химические показатели пенообразователя представлены в табл. 1.

Пенообразователь CH ROM P-1 в электролите хромирования является химически устойчивым и не влияет на качество, физические свойства и коррозионную стойкость хромового покрытия.

Измерения коэффициента поверхностного натяжения (КПН) электролита хромирования с добавлением пенообразователя и без него проводи-

Таблииа 1

Физико-химические показатели пенообразователя СНКОМ Р-1					
Наименование показателя	Характеристика и норма				
Внешний вид и цвет	Кристаллический порошок белого цвета				
Массовая доля активного компонента, %, не менее	7585				
Растворимость в воде при тем- пературе 30 °C, г/дм ³ , не менее	50				
Концентрация водородных ионов (pH)	1,01,1				

ли сталагмометрическим методом, известным как метод отрыва или счета капель [18, 19] в рабочем диапазоне температур 55...65 °С. Этот динамический метод измерения поверхностного натяжения является самым простым и распространенным методом контроля КНП жидкостей. В основе этого метода лежит закон, согласно которому масса капли, отрывающейся от капиллярного сосуда (бюретка, пипетка), пропорциональна коэффициенту поверхностного натяжения. Схема установки определения КПН и схема капли в момент отрыва под действием силы поверхностного натяжения и силы тяжести представлены на рисунке. Для взвешивания капель использовали аналитические весы VIBRA HTR-220 CE.



Схема установки определения коэффициента поверхностного натяжения:

1— бюретка; 2— штатив; 3— стакан для сбора капель; 4, 5— капля жидкости Унос хромового ангидрида (CrO₃) в воздух рабочей зоны контролировали следующим способом: сбор аэрозоля оксида хрома (VI) на стекле, размещенном на высоте 3 0...50 мм над уровнем ванны; смыв CrO₃ в дистиллированной воде; количественный анализ полученных проб на содержание хромового ангидрида методом прямого титрования [20]. Продолжительность хромирования в саморегулирующемся электролите хромирования, содержащем пенообразователь CH ROM P-1 и без него, составила 2 ч.

Результаты исследования и их обсуждение

Оптимальная концентрация добавки СНRОМ P-1 была определена опытным путем по степени пенообразования, а именно по толщине, стабильности и однородности слоя пены, образующегося на зеркале ванны в процессе хромирования в присутствии данного ПАВ. Необходимо следить, чтобы высота слоя пены была не более 1,5 см. Таким образом, концентрация пенообразователя СНRОМ Р-1 в саморегулирующемся электролите хромирования составила 0,6 г/л. Увеличение концентрации ПАВ в электролитах всегда нежелательно, так как органические добавки снижают эффективность очистки и обезвреживания жидких отходов гальванического производства [9]. Поэтому очень важно добиться эффекта снижения коэффициента поверхностного натяжения электролита и содержания токсичного оксида хрома (VI) в воздухе рабочей зоны и в промывных ваннах при малых концентрациях ПАВ.

Коэффициент поверхностного натяжения количественная характеристика силы поверхностного натяжения и зависит от состава электролита, вида контактирующих фаз и температуры электролита (уменьшается с повышением температуры).

Для вывода рабочей формулы измерения КПН методом отрыва капель рассмотрим механизм возникновения поверхностного натяжения жидкости при использовании установки, схематически изображенной на рисунке. Жидкость, вытекающая из трубки, образует у нижнего отверстия каплю, которая перед отрывом принимает грушевидную форму. Вытеканию жидкости из капилляра препятствует поверхностная пленка, затягивающая образовавшееся отверстие. Под действием силы тяжести пленка прогибается, растягивается и увеличивается, стремясь приобрести сферическую форму. В некоторый момент времени у капли появляется перетяжка ("шейка"), радиус которой при условии полного смачивания водой поверхности стекла можно считать равным радиусу капилляра [18]. По окружности этой перетяжки действуют силы поверхностного натяжения, препятствующие отрыву капли. Сила поверхностного натяжения $F_{\rm H}$ прямо пропорциональна длине контура, ограничивающего поперечное сечение шейки капли и равна:

$$F_{\rm H} = \sigma l, \tag{1}$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, Н/м; *l* — длина контура (окружности) шейки капли, м.

Отрыв капли происходит в тот момент, когда вес капли $F_{\rm T}$ сравняется с силой поверхностного натяжения, действующей по окружности в более узкой части капли. Из условия равновесия сил ($F_{\rm T} = F_{\rm u}$):

$$mg = 2\pi r\sigma$$
, (2)

где m — масса капли, кг; g = 9,8 м/с² — ускорение свободного падения; r — радиус шейки, м.

Из равенства (2) получаем рабочую формулу для расчета коэффициента поверхностного натяжения σ (H/м) саморегулирующегося электролита хромирования с пенообразователем CHROM P-1 и без данной добавки:

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r}.$$
 (3)

Для определения радиуса шейки капли был проведен эксперимент с эталонной жидкостью, у которой уже известен коэффициент поверхностного натяжения. В качестве эталонной жидкости была выбрана дистиллированная вода, коэффициент поверхностного натяжения которой при комнатной температуре составляет $7,2 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Так как радиус шейки оторвавшейся капли воды в первом приближении будет равен радиусу выходного отверстия бюретки, исходя из формулы (3), радиус бюретки равен:

$$r = \frac{mg}{2\pi\sigma},\tag{4}$$

где *m* — масса капли дистиллированной воды, кг; σ — КПН дистиллированной воды, Н/м.

Масса вытекающей капли эталонной жидкости (воды) и капель исследуемой жидкости (электролита) была определена с помощью сталагмометра (см. рисунок) в следующей последовательности: взвешивание пустых стаканов; регулировка крана бюретки, обеспечивающая скорость истечения капель ~10...15 шт./мин; сбор капель в стакан — 20 шт.; взвешивание емкости с каплями на аналитических весах; определение массы одной капли. Результаты эксперимента по измерению КПН при температуре электролита 60 °С представлены в табл. 2. Как видно из данных табл. 2, добавление в саморегулирующийся электролит хромирования пенообразователя CH ROM P-1 в количестве 0,6 г/л снижает коэффициент поверхностного натяжения электролита в 1,6 раза (с 7,74·10⁻² до 4,83·10⁻² H/м).

Также было проведено исследование зависимости КПН от температуры электролита хромирования. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Унос хромового ангидрида (CrO₃) в воздух рабочей зоны вытяжного шкафа был определен способом получения технологических проб на стеклянных пластинках при хромировании образцов в саморегулирующемся электролите хромирования, содержащем пенообразователь CHROM P-1 и без него, продолжительность электролиза – 2 ч, режимы осаждения — рабочие для данного вида электролита. Для этого последовательно были выполнены следующие операции: сбор паров хромового ангидрида на стекле, размещенном на высоте 30...50 мм над уровнем ванны, в течение всего процесса хромирования; смыв C rO₃ в дистиллированной воде; количественный анализ полученных проб на содержание хромового ангидрида [20]. Следует отметить, что при хромировании без ПАВ на стекле образуется характерный для хромового ангидрида налет оранжевого цвета, а при хромиро-

Таблица 2

 $(\mathbf{\Phi})$

Результаты измерения КПН методом отрыва капель

Наименование жидкости	Масса одной капли, кг, 10 ⁻³	Радиус шейки капли, м, 10 ⁻³	Коэффициент поверхностного натяжения, Н/м, 10 ⁻²
Дистиллированная вода (эталонная жидкость)	0,0350		7,2 (справочные данные)
Саморегулирую- щийся электролит хромирования	0,0376	0,758	7,74
Саморегулирую- щийся электролит хромирования с до- бавкой CHROM P-1	0,0235		4,83

Таблица З

Зависимость КПН от температуры электролита

Температура электролита, °С	Коэффициент поверхностного натяжения, Н/м, 10 ⁻²
55	5,37
60	4,83
65	3,56

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

267

up_618.indd 267

вании в электролите с добавлением ПАВ — стекло остается практически чистым. Анализ растворов методом прямого титрования солью Мора показал, что в пробе без ПАВ содержание хромового ангидрида составляет 0,14 г/л, а в пробе, содержащей ПАВ, — не превышает 0,03 г/л, т.е. добавление в электролит СН ROM P-1 в 4,7 раза уменьшает содержание аэрозоля хромового ангидрида в воздухе рабочей зоны ванны хромирования.

Комплекс проведенных исследований подтвердил, что пенообразователь СНROM P-1 не оказывает влияния на служебные свойства формируемых в электролите хромовых покрытий (внешний вид, микротвердость и пористость).

Заключение

Поверхностно-активное вещество — пенообразователь С НROM Р-1 — является эффективным средством снижения экологической нагрузки процесса хромирования в саморегулирующемся электролите хромирования: коэффициент поверхностного натяжения электролита уменьшается в 1,6 раза при температуре электролита 60 °С; унос хромового ангидрида — в 4,7 раза. Использование пенообразователя СНROM Р-1 при хромировании позволит существенно снизить расходы, необходимые на нейтрализацию и обезвреживание токсичных хромсодержащих стоков на основе Cr (VI).

Работа выполнена в рамках реализации стратегического направления 17 "Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие, защитные и теплозащитные покрытия", комплексной проблемы 17.2 "Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных" ("Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года") [4].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007. 191 с.

2. **Гаркунов Д.Н., Поляков А.А.** Повышение износостойкости деталей конструкций самолетов. М.: Машиностроение, 1974. 199 с.

3. Черкез М.Б., Богорад Л.Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, 1978. 100 с.

4. **Каблов Е.Н.** Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. C. 7—17.

5. **Каблов Е.Н.** Инновационные разработки ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ по реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года" // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3—33.

6. Доспехи для "Бурана". Материалы и технологии ВИАМ для МКС "Энергия—Буран" / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.

7. **Виноградов С.С.** Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. Вып. 3. 298 с.

8. **Ильин В.И., Губин А.Ф., Колесников В.А.** Минимизация образования опасных химических жидких отходов в гальванотехнике (обзор) // Химия. Химическая технология. 2011. № 1. С. 29—42.

9. Губин А.Ф., Ильин В.И., Колесников В.А. Разработка комплекса специальных мероприятий по повышению химической безопасности гальванического производства // Химическая и биологическая безопасность. 2015. № 1–2. С. 83–86.

10 . Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В. Замена кадмия. Этап 1. Повышение защитной способности цинковых покрытий: термоиммерсионное и модифицированное покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С. 53—60.

11. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Тюриков Е.В., Ильин В.А. Защитные и функциональные гальванические покрытия, получаемые с применением наноразмерных частиц // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. C. 335—342.

12. **Молчанов В.Ф.** Эффективность и качество хромирования деталей. Киев: Техника, 1978. 229 с.

13. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Физико-химические свойства оксалатно-сульфатного электролита хромирования, содержащего наноразмерные частицы оксидов металлов // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 4 (45). С. 31—39.

14. Тюриков Е.В., Тихообразов А.Б., Салахова Р.К. Исследование свойств разбавленного саморегулирующегося электролита хромирования, содержащего наноразмерные частицы оксида алюминия // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 6. Ст. 0 6. U RL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 09.11.2017).

15. Использование фторированных поверхностноактивных веществ для защиты окружающей среды от вредных выделений в процессе хромирования / Е.В. Пласкеев, Л.В. Овсянникова, В.В. Бажанова и др. // Защита металлов. 1991. Т. 27. С. 320—322.

16 . Электролит хромирования сталей, медных и титановых сплавов: пат. 2187587 РФ, заявл. 09.01.01; опубл. 20.08.02, Бюл. № 23. 8 с.

17 . **Поверхностные** явления и поверхностно-активные вещества: справочник / под ред. А.А. Абрамзона, Е.Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.

18 . **Лабораторные** работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М.: Химия, 1986. 216 с.

19. Паутова Л.В., Тимерзянова И.И. Измерение коэффициента поверхностного натяжения жидкостей методом отрыва капель: методические указания к выполнению лабораторных работ. Тюмень: ТюмГАСУ, 2011. 14 с.

20. Жендарева О.Г., Мухина З.С. Анализ гальванических ванн. М.: Химия, 1970. 280 с.

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

۲

УДК 621.785.532

А.Е. Смирнов, Р.С. Фахуртдинов, М.Ю. Рыжова, С.А. Пахомова (МГТУ им Н.Э. Баумана) E-mail: mgtu2013@yandex.ru

Определение режимов вакуумной цементации на основе расчетного метода

На основе экспериментальных данных установлены закономерности, определяющие механизм формирования диффузионного слоя при вакуумной цементации (цементации при низком давлении) в ацетилене. Получены параметрические уравнения в виде зависимостей плотности потока углерода от технологических факторов процесса науглероживания. Уравнения использованы в качестве граничного условия математической модели вакуумной цементации, дающей возможность выполнять расчет концентрационных кривых углерода в диффузионном слое.

Ключевые слова: диффузионный слой, технологические факторы, граничное условие, поток углерода, математическая модель, концентрационная кривая.

The regularities of the formation mechanism of the diffusion layer in vacuum carburizing (cementation at low pressure) in acetylene are determined based on experimental data. Parametric equations are obtained in the form of dependences of the density of the car bon flux from the technological factors of the process of carbonization. Equations are used as boundary conditions of the mathematical model of the vacuum carburizing, giving the opportunity to perform the computation of carbon concentration curves in the diffusion layer.

Keywords: diffusion layer, technological factors, boundary condition, flow of carbon, mathematical model, concentration curve.

Введение

В настоящее время вакуумную цементацию эффективно используют для упрочнения теплостойких сложнолегированных сталей, применяемых для высоконагруженных зубчатых колес [1—3]. Высокая насыщающая способность газовой среды из ацетилена низкого давления (5...15 гПа) дает возможность формировать цементованный слой с высокой концентрацией углерода на поверхности и соответствующей ей развитой карбидной зоной с оптимальной плотностью карбидных частиц, отвечающих высокому сопротивлению изнашиванию и контактной усталости [4, 5].

Значительные резервы повышения качества и снижения себестоимости обработки открывает применение вакуумной цементации для упрочнения низколегированных сталей. Они представляют собой большую группу сталей (18ХГТ, 25ХГ, 20ХГР, 20ХНМ, 19ХГН, 15ХГНТА и др.), используемых в условиях массового производства транспортных систем — зубчатых колес автомобилей, трансмиссий судовых редукторов, гусеничных машин и др. В отличие от газовой цементации (основной на отечественных предприятиях) цементация в ацетилене — чисто вакуумный процесс [6—8]. При его выполнении отсутствует внешнее и внутреннее окисление, сокращается длительность насыщения, уменьшается до 90 % расход технологических газов, обеспечивается высокая экологическая чистота. Эффективность нового процесса сочетается с достоинствами вакуумного оборудования, обеспечивающего после науглероживания малодеформационную "сухую" закалку в потоке азота [9—13].

Вместе с тем вакуумная цементация — слабо разработанный технологический процесс. До настоящего времени преобладает экспериментальный метод выбора технологических режимов. Приходится учитывать, что результат науглероживания зависит от большого числа технологических факторов. Широкий диапазон их изменения обусловливает большое число возможных вариантов обработки, усложняющих определение оптимального режима науглероживания.

Для реализации технологических возможностей нового процесса актуальна разработка расчетного метода, основанного на математической модели. Такая модель дает возможность рассчитать главный результат процесса науглероживания — концентрационную кривую углерода, по которой определяют основные параметры диффузионного слоя: концентрацию углерода на поверхности, градиент концентрации, эффективную и общую толщину насыщенного слоя.

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

Методика разработки расчетного метода

При разработке расчетного метода учитывали особенность науглероживания низколегированных сталей. Диффузионное насыщение этих сталей проводят до концентрации углерода на поверхности 0,8...0,9 %, т.е. его выполняют в пределах твердого раствора. Образования карбидной фазы не допускают из-за перехода в нее легирующих элементов, приводящего к снижению прокаливаемости приповерхностной зоны слоя.

Расчет концентрационной кривой углерода сводится к решению кинетического уравнения диффузии при известных начальных и граничных условиях и коэффициенте диффузии углерода в аустените. В соответствии с этим математическая модель процесса вакуумной цементации для однофазной области включает совокупность уравнений:

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial x} \right], \quad x > 0, \quad \tau > 0;$$

$$\mathbf{C}_{(x, 0)} = \mathbf{C}_{\mathrm{H}}; \quad (1)$$

$$-D \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial x} \Big|_{x=0} = J,$$

где С — концентрация углерода на расстоянии x от поверхности (x = 0) в момент времени τ ; D = f(C, T) — коэффициент диффузии углерода в аустените, зависящий от концентрации углерода С и температуры T; С_н — начальная (исходная) концентрация углерода в стали; J — функция граничного условия.

Основная сложность построения математической модели заключается в определении граничного условия. Граничное условие — своего рода кинетическая модель массопереноса углерода, отражающая процессы взаимодействия газовой среды с насыщаемой поверхностью и перехода углерода в твердый раствор обрабатываемой стали. При построении такой модели приходится учитывать принятый в производственной практике режим циклической подачи ацетилена. Общее время обработки делится на чередование активных стадий (стадий насыщения), при которых ацетилен поступает в вакуумную камеру при низком давлении, и пассивных (диффузионных) стадий, при которых ацетилен не поступает в вакуумную камеру.

На активной стадии цикла молекулы ацетилена диссоциируют ($C_2H_2 \rightarrow 2[C] + H_2$) на поверхности детали, ее адсорбционных центрах, роль которых выполняют атомы железа. Скорость диссоциации на таких центрах настолько высока, что поверхность уже в первые минуты подачи ацетилена заполняется атомами углерода. Образуется практически сплошной углеродный слой в виде сажистого углерода (рис. 1, *a*). На пассивной (диффузионной) стадии в зависимости от ее продолжительности происходит частичное или полное растворение углеродного слоя в аустените (рис. 1, *б*, *в*). Такие процессы повторяются от цикла к циклу.

Таким образом, углеродный слой выполняет функцию посредника в передаче углерода из газовой среды в насыщаемый твердый раствор. Науглероживание развивается в кинетическом режиме. Процесс растворения углеродного слоя определяет скорость перехода углерода в твердый раствор, и в модели граничного условия может оцениваться плотностью диффузионного потока углерода. При решении диффузионной задачи его принимают за граничное условие 2-го рода [14]:

$$J = DdC/dx = \theta(\tau); x = 0, \tau > 0,$$
 (2)

где $J = \theta(\tau)$ — диффузионный поток углерода, поток из углеродного слоя на насыщаемой поверхности в твердый раствор стали; $\theta(\tau)$ — некоторая функция, изменяющаяся в зависимости от времени процесса.



Рис. 1. Состояние одного и того же участка поверхности образца стали 20ХНМ после подачи ацетилена и диффузионной паузы:

а — насыщение 2 мин; *б* — насыщение 2 мин + диффузия 5 мин; *в* — насыщение 2 мин + диффузия 20 мин

270

Методика и результаты определения граничного условия

Граничное условие определяли в виде параметрических зависимостей плотности потока углерода от группы технологических факторов, к которым относятся температура, время науглероживания, режим циклической подачи ацетилена. Давление в рабочей камере и расход ацетилена принимают за условно постоянные факторы, поддерживаемые в процессе насыщения на постоянном уровне. Как установлено ранее [1, 2], изменение давления в принятом на практике интервале значений (5...15 гПа) практически не оказывает влияния на характеристики слоя. Расход ацетилена определяют на основе несложного расчета такой величины, которая достаточна для обеспечения заданной насыщенности цементованного слоя с учетом площади насыщаемой поверхности.

В качестве объекта исследования использована низколегированная сталь 20ХНМ (0,18 % C; 0,60 % Cr; 1,72 % Ni; 0,26 % Mo; 0,37 % Si, 0,67 % Mn), заготовки из которой были предварительно отожжены. Применяли образцы Ø 50×15 мм этой стали со шлифованной поверхностью и закругленными кромками.

Вакуумную цементацию проводили на опытно-промышленной установке, оснащенной управляющим компьютером и системами автоматического регулирования технологическими факторами. Насыщение выполняли при давлении 8 гПа (6 мм рт. ст.) и расходе ацетилена 6·10⁻³ м³/ч.

Циклический режим подачи ацетилена оценивали группой параметров: структурой цикла в виде отношений времени активных τ_a и диффузионных τ_{π} стадий (τ_a/τ_{π}); суммарным временем активных стадий $\Sigma \tau_a$, суммарным временем диффузионных стадий $\Sigma \tau_{\pi}$, их отношением $\Sigma \tau_a/\Sigma \tau_{\pi}$, общим числом циклов *n* за время насыщения τ . Учитывали, что если определено значение $\Sigma \tau_a$, то конкретные значения принимают временные факторы: $\Sigma \tau_{\pi} = \tau - \Sigma \tau_a$ и отношение суммарных времен $\Sigma \tau_a/\Sigma \tau_{\pi}$.

Использовали две схемы циклического режима подачи ацетилена:

— простую, или периодическую, $n(\tau_a/\tau_{d})$, например 20 · (5/10);

— сложную, или апериодическую, $n_1(\tau_{a1}/\tau_{\mu1}) + n_2(\tau_{a2}/\tau_{\mu2})$, например 13 · (2/4) + 8 · (5/20).

Граничное условие расчетной модели искали в виде функции

$$J = DdC/dx = f(T, \tau, \tau_a/\tau_{\pi}, \Sigma\tau_a, n).$$
(3)

Процессы циклического науглероживания выполняли при температуре 900, 920 и 940 °С, общем времени насыщения $\tau = 2..360$ мин (6 ч). Продолжительность активной стадии насыщения τ_a изменяли от 2 до 10 мин, время диффузионных (пассивных) стадий τ_{a} — от 5 до 50 мин, что приводило к изменению соотношения τ_a/τ_{a} . Выполнено диффузионное насыщение по 30 циклическим режимам.

Функциональную зависимость (3) устанавливали на основе экспериментальных исследований науглероженных образцов, которые включали:

 металлографический анализ состояния углеродного слоя непосредственно после насыщения на заранее подготовленной торцевой поверхности образца. Ее шлифовали на шкурках различной зернистости и полировали непосредственно перед помещением в реакционную камеру. Время насыщения таких образцов составляло от 2 до 90 мин;

2) определение концентрации углерода на поверхности после удаления с нее остатков углеродного слоя тонким шлифованием;

3) построение (для группы образцов) концентрационной кривой на основе послойного анализа, который выполняли спектральным методом с точностью ±0,05 % С. Поверхность образцов подвергали шлифованию: толщина съема первого слоя составляла 0,05 мм, второго и последующих слоев — 0,1 мм.

Для определения функции $J = \theta(\tau)$ использовали два способа, основанных на известных соотношениях: J = DdC/dx и $J = dm/d\tau$.

1. Согласно равенству J = DgradC [соотношение (2)] поток углерода на каждой стадии процесса определяли по концентрационной кривой углерода. За градиент концентрации принимали степень ее снижения при удалении на 1/3 эффективной толщины слоя (при C \ge 0,40 %):

$$radC = (C_{\Pi OB} - C_{1/3h \ 3db})/C_{\Pi OB}.$$
 (4)

Для определения коэффициента диффузии углерода использовали уравнение Вэлса—Мелла [15]:

$$D = (0,04+0,08C) \exp\left(-\frac{131\ 000}{RT}\right), \ (5)$$

где *R* — универсальная газовая постоянная.

g

2. Согласно равенству $J = dm/d\tau$, поток углерода определяли по приращению массы науглероженного образца, которую устанавливали взвешиванием на аналитических весах с точностью $\pm 0,05$ мг. Массу углерода *m*, поглощенного единицей площади поверхности образца за время диффузионного насыщения τ , г/(см²-с), вычисляли по формуле:

$$m = (m_k - m_0)/S\tau, \qquad 6)$$

где m_0 и m_k — соответственно исходная и конечная масса образца после цементации; S — площадь поверхности образца.

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

Результаты определения *m* аппроксимировали уравнением вида

$$m(\tau) = a\tau^b, \ 0 < b < 1.$$
 (7)

Плотность потока углерода выражали уравнением:

$$J = \frac{dm}{d\tau} = k\tau^{-d}, \quad (8)$$

где k, d = (1 - b) — постоянные коэффициенты.

Получена серия таких уравнений для разного сочетания временных факторов.

Результаты изменений *J*, полученные обоими способами, оказались сопоставимыми. Ввиду меньшей трудоемкости преимущественно использовали способ, основанный на определении приращения массы науглероженного образца. Приходилось учитывать, что каждое значение *J* — характеристика конкретного цикла, число которых за время насыщения могло составлять несколько десятков. Основные измерения выполнены при проведении насыщения в течение 90 и 120 мин.

При большом времени науглероживания (например, 3 00 мин) обработка может насчитывать 30 циклов: 30 активных и 30 пассивных стадий, и требует соответственно 60 определений *J*. В этом случае основные измерения выполнены для нескольких циклов в начальном периоде насыщения, для срединного периода и заключительной стадии насыщения. Результаты измерений *J* при использовании подобной методики с циклической обработкой в течение 225 мин представлены в таблице.

Анализ измерений *J* указывает на его сложную временную зависимость:

1. Плотность потока углерода заметно больше на активных стадиях насыщения, на которых углерод накапливается на поверхности металла и диффундирует вглубь его, чем на пассивных стадиях, в течение которых углерод только диффундирует вглубь металла (см. таблицу).

2. С течением времени насыщения поток углерода уменьшается как на стадиях насыщения, так

Изменение плотности потока углерода *J* на отдельных стадиях насыщения при циклической подаче ацетилена по режиму 15 • (5/10)

Стадия	Значение J, 10 ⁻⁷ , г/(см ² ·с), для номеров циклов						
	1	2	3	10	11	14	15
Активная	2,10	2,05	2,00	1,01	0,77	0,48	0,32
Диффузионная	1,88	1,82	1,75	0,76	0,51	0,25	0,13
После диффузионной	0,48	0,59	0,67	0,71	0,75	0,78	0,81

и на диффузионных стадиях. Согласно соотношению (7), плотность потока углерода уменьшается по кривой гиперболического вида, что подтверждается экспериментально. Скорость массопереноса снижается тем интенсивнее, чем ниже температура насыщения. Для температуры 920 °C: $J = 2,198\tau^{-0,440} \cdot 10^{-7}$, а для температуры 940 °C: $J = 2,301\tau^{-0,428} \cdot 10^{-7}$.

Скорость науглероживания уменьшается в результате действия двух основных причин:

 насыщения приповерхностной зоны диффузионного слоя, приводящего к уменьшению градиента концентрации углерода и, как следствие, скорости диффузионного отвода его от поверхности;

— развития процессов в граничном углеродном слое, затрудняющих переход углерода из него в твердый раствор.

Анализ строения углеродного слоя показывает, что вначале процесса на поверхности образуется аморфная форма углерода — сажистый углерод. Его частицы обладают высокой химической активностью. Они легко растворяются в аустените, а также способны взаимодействовать между собой и образовывать частично кристаллические формы пироуглерода.

Согласно [16, 17], при температурных условиях вакуумной цементации возможны простые кристаллические формы углерода — базисные ленты и турбостратные плоские кристаллы.

Базисные ленты состоят из слоев углеродных гексагональных сеток с большим межатомным расстоянием между ними. Турбостратные плоские кристаллы имеют более высокую структурную организацию, но без трехмерной упорядоченности гексагональных сеток [18, 19].

Строение поверхности образца после 60 мин науглероживания показано на рис. 2. Плоские образования серого цвета указывают на то, что основная часть поверхности занята пироуглеродом;



Рис. 2. Микроструктура поверхности образцов после насыщения по циклическому режиму 4 · (5/10). ×840

темные участки сажистого углерода занимают небольшую ее долю.

Важно, что образование аморфного углерода и пироуглерода не прекращает диссоциацию ацетилена. Как следствие, углеродный слой утолщается. При этом развивающиеся в нем процессы не изменяют высокого уровня углеродного потенциала. Изменяется скорость перехода углерода в твердый раствор.

Частично кристаллические формы углерода обладают меньшей каталитической активностью и медленнее растворяются в металле, уменьшая скорость поступления углерода в твердый раствор. В результате высокая в начале процесса плотность диффузионного потока углерода снижается от цикла к циклу (см. таблицу).

Результаты исследований показывают, что для обеспечения высокой скорости диффузионного насыщения целесообразно назначать малое время активной стадии ($\tau_a = 2...5$ мин) с тем, чтобы образующийся на поверхности углеродный слой в основном состоял из аморфной составляющей и поэтому активно растворялся на диффузионной стадии цикла.

С учетом отмеченных особенностей массопереноса углерода выполнена аппроксимация экспериментальных данных, в результате которой в качестве граничного условия была принята функция временных факторов процесса насыщения:

$$J = \Theta(\mathfrak{z} = Ae^{-m\tau}(\Sigma\tau_a)^g \cos\left[\left(\frac{\tau_a}{\tau_{\pi}}\right)n\right]\tau^f,$$
(9)

где *A*, *m*, *g*, *f* — параметрические коэффициенты.

Влияние температуры учитывали при определении коэффициента диффузии углерода по уравнению (5). Влияние легирующих элементов на коэффициент диффузии оценивали введением термодинамического коэффициента легирования, который определяли по данным работы [11]. В связи с противоположным влиянием на диффузионную подвижность углерода в аустените Cr, Si, Мо по отношению к Ni и Mn значение коэффициента легирования для исследуемой стали было близко к единице.

Определенные согласно (9) значения граничного условия для двух режимов обработки, различающихся схемой циклической подачи ацетилена, представлены на рис. 3.

Приведенные в качестве примера кривые граничного условия удовлетворительно отражают закономерности массопереноса углерода. Видно, что плотность потока выше на активных стадиях и плавно снижается на диффузионных стадиях.



Рис. 3. Изменение плотности потока углерода при насыщении по режимам:

 $a - 15 \cdot (5/10)$ — по простой схеме циклирования; $\delta - 5 \cdot (5/10) + 6 \cdot (5/20) + 2 \cdot (5/35)$ — по сложной (апериодической) схеме

Наблюдаются постепенное снижение плотности потока и пошаговое его изменение в соответствии со схемой циклирования. На рис. 3, *б*, можно видеть характерное изменение временного шага при переходе от пяти к шести и двум циклам, различающимся временем диффузионных стадий.

Соотношения (1), (5) и (9), составившие основу расчетного метода, формализовали в программном средстве, которое использовали для расчета концентрационных кривых при различных сочетаниях временных технологических факторов. Проведено сравнение полученных зависимостей с концентрационными кривыми, построенными по экспериментальным данным. Несоответствие между расчетными и экспериментальными данными не превышало 0,10 % С, что находится в пределах допустимых колебаний.

В качестве примера на рис. 4 приведены концентрационные кривые для сложного циклического режима цементации, изменение плотности потока углерода для которого представлено на рис. 3, *б*.

Из сравнения концентрационных кривых следует, что расчетные и экспериментальные значения концентрации углерода различаются незначительно. Концентрация углерода на поверхности



Рис. 4. Концентрационные кривые углерода для циклического режима подачи ацетилена $5 \cdot (5/10) + 6 \cdot (5/20) + 2 \cdot (5/35)$:

1 — экспериментальная; 2 — расчетная

в стали составила 0,88 %, эффективная толщина слоя (при С \geq 0,40 %) — 0,83 мм. Градиент концентрации не превышает 5 %, что соответствует формированию благоприятной концентрационной площадки у поверхности.

Выводы

1. Построена расчетная модель вакуумной цементации низколегированной стали, дающая возможность прогнозировать распределение концентрации углерода в диффузионном слое и оценивать его основные параметры — концентрацию углерода на поверхности, градиент концентрации, эффективную толщину насыщенного слоя.

2. В модели использовано граничное условие 2-го рода, характеризующее плотность потока углерода, образующегося при диффузионном растворении в металле тонкого углеродного слоя, возникающего в результате каталитического разложения ацетилена на поверхности металла.

3. В связи со сложностью физико-химических процессов перехода углерода из граничного углеродного слоя в твердый раствор кинетические зависимости для плотности потока углерода определены в виде параметрического уравнения, установленного на основе комплекса экспериментальных исследований.

4. Сравнение экспериментальных и расчетных концентрационных кривых показывает их удовлетворительную сходимость, что создает возможности для разработки технологических режимов вакуумной цементации расчетным методом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Особенности** вакуумной цементации в ацетилене теплостойкой стали / Н.М. Рыжов, А.Е. Смирнов, Р.С. Фахуртдинов и др. // МиТОМ. 2004. № 6. С. 10—15. 2. Управление характеристиками диффузионного слоя при вакуумной цементации теплостойких сталей / Н.М. Рыжов, А.Е. Смирнов, Р.С. Фахуртдинов и др. // МиТОМ. 2004. № 8. С. 22—27.

3. Балановский А.Е., Ву В.Г. Насыщение поверхности металла углеродом при плазменной поверхностной обработке // Упрочняющие технологии и покрытия. 2017. Т. 13. № 9 (153). С. 403—415.

4. **Износостойкость** теплостойкой стали после вакуумной цементации // А.Е. Смирнов, Р.С. Фахуртдинов, М.Ю. Рыжова, С.А. Пахомова //Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. № 7. С. 7—11.

5. **Рыжов Н.М.** Технологическое обеспечение сопротивления контактной усталости цементуемых зубчатых колес из теплостойких сталей // МиТОМ. 2010. № 7. С. 39—45.

6. **Kostin N.A.** Using cemented 30HGT steel as a material for stamping dies // Упрочняющие технологии и по-крытия. 2015. \mathbb{N} 3 (123). С. 25—29.

7. Степанов М.С., Домбровский Ю.М., Корнилов Ю.А. Причины ускорения диффузии при микродуговой цементации // Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. № 8 (140). С. 34—38.

8. Рослякова Л.И., Росляков И.Н. Диффузионные и кинетические процессы на поверхности стали при цементации // Упрочняющие технологии и покрытия. 2014. № 4 (112). С. 32—33.

9. **Grafen W., Edenhofer B.** Acetylene low-pressure c arburizing -a no vel and s uperior c arburizing t echnology // Heat treatment of metals. 1999. Vol. 26. No 4. P. 79–85.

10 . Kula P ., O lejnik J ., Ko walewski J . New va cuum carburizing t echnology // H eat t reatment pr ogress. 2 001. Vol. 1. \mathbb{N} 1. P. 57–65.

11 . Fakhurtdinov R.S., Ryzhova M.Y., Pakhomova S.A. Advantages and commercial application problems of vacuum carburization // Polymer Science. Series D. 2017. Vol. 10. \mathbb{N}_{2} 1. P. 79–83.

12. Фахуртдинов Р.С., Пахомова С.А., Рыжова М.Ю. Проблемы модернизации оборудования для вакуумной цементации // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2017. № 2. С. 113—118.

13. **Fakhurtdinov R.S., Pakhomova S.A., Ryzhova M.Yu.** On the problems of modernizing equipment for vacuum carburization // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2017. Vol. 46. Iss. 2. P. 187–192.

14. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
15. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: пер. с нем. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

16. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978. 208 с.

17 . Бушуев Ю.Г., Персин М.И., Соколов В.А. Углерод-углеродные композиционные материалы: справочник. М.: Металлургия, 1994, 128 с.

18 . Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 206 с. 19 . Смирнов А.Е., Фахуртдинов Р.С., Рыжова М.Ю., Пахомова С.А. Износостойкость теплостойкой стали после вакуумной цементации // Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. № 7 (139). С. 8—13.



УДК 621.9

Ю.Г. Кабалдин, Е.Е. Власов, А.М. Кузьмишина

(Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева) E-mail: uru.40@mail.ru

Влияние фрактальных свойств наноструктурных покрытий на их износостойкость

Показана связь фрактальной размерности поверхностной структуры износостойких покрытий с работоспособностью твердосплавного инструмента.

Ключевые слова: износостойкие покрытия, фрактальная размерность, стойкость инструмента.

The relationship between the f ractal dimension of the s urface structure of wear -resisting coatings and the hard-alloy tool performance is shown.

Keywords: wear-resisting coatings, fractal dimension, tool life.

В ряде работ показано (например, [1]), что после полной рекристаллизации в спеченных твердых сплавах на различных иерархических уровнях формируются фрактальные структуры. Это проявляется, прежде всего, в агрегации частиц карбидной фазы (рис. 1), извилистости границ зерен, фрагментации зерен карбидной фазы и т.д.

Известно, что конденсированное состояние вещества может существовать не только в виде плотной и сплошной среды, но и в форме сильно разрыхленных пористых структур. Подобного вида структуры получили название фрактальных струк-

тур [2]. Пористость наблюдается как в рамках целой структуры твердого сплава, так и в отдельных зернах тугоплавких соединений, т.е. имеет место самоподобие структур на различных масштабных уровнях.

В ряде работ предложены модели формирования агрегации частиц. В рамках этой модели фрактальная структура из частиц формируется следующим образом [3]. Пусть ограниченное двумерное пространство разделено на множество квадратных ячеек. В одну из ячеек помещается частица, которая служит зародышем фрактальной структуры. В математическом смысле это точка, в физическом — атом, молекула или кластер. Затем в случайно выбранную ячейку помещается другая частица, которая начинает двигаться по клеткам также случайным образом. Если частица при своем движении достигла границы пространства, то она отражается от нее и продолжает движение до тех пор, пока не окажется в соседстве с первой частицей. Тогда она останавливается и закрепляется в данной ячейке, а в пространство запускается следующая частица. После многократного повторения описанного процесса образуется структура, где каждая ча-



Рис. 1. Микроструктура твердых сплавов (×5000): $a - T15K6; \delta - BK8$

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

 $(\mathbf{\Phi})$



Рис. 2. Поверхностная структура износостойких покрытий (×5000): $a - покрытие TiN; \delta - покрытие TiC + TiCN + TiN$



Рис. 3. Дислокационная структура в покрытиях (×15 000): *а* — покрытие TiN на твердом сплаве BK8; *б* — фрагментированная дислокационная структура покрытия NiC + Ti CN + Ti N на сплаве TT10K8Б

стица после соответствующего блуждания нашла своего соседа. Такая ветвистая структура, состоящая из частичек, получила название фрактального агрегата. Модель подтверждена многочисленными экспериментами.

Развитие контактной поверхности (срастание) зерен карбидов в твердых сплавах хорошо коррелирует со смачиваемостью их расплавленной связкой [4]. Однако в сплавах WC—Со такой связи не наблюдается: при абсолютной смачиваемости кобальтом степень контакта карбидов выше, чем у других частиц.

Для характеристики фрактальных структур фундаментальным параметром является фрактальная размерность *D*. Фрактальную размерность границ зерен можно подсчитать [5]:

$$D_3 = 1,5d_3 - 1,12$$

Следовательно, с уменьшением размера зерна тугоплавкого соединения D_3 границ зерен уменьшается. Это означает повышение их жесткости и устойчивости к пластическим деформациям с образованием микротрещин.

Изрезанные границы зерен (см. рис. 1, а) также фрактальны и обусловливаются дробной размерностью $2 \le D \le 3$. Экспериментальная оценка фрактальной размерности твердых сплавов показала, что она также находится в этих же пределах $2 \le D \le 3$. Причем фрактальная размерность твердого сплава Т15К6 оказывается выше, чем сплава ВК8 и особенно ВК6ОМ. Это в значительной степени связано с формой зерен карбидов, например, в сплаве ВК8 она ромбическая либо близка к квадратной, а в сплаве Т15К6 — эллипсовидная либо округлая [6].

Фрактальные структуры можно получить и путем изменения дислокационной структуры в зернах карбидов, т.е. на мезоуровне при деформации поверхности твердого тела, приводящих к созданию ячеистой структуры [6]. На начальной стадии пластической деформации образуется значительное количество дислокаций, равномерно распределенных по объему. При более высоких степенях деформации образуются скопления в виде клубков и

рыхлых стенок ячеек. В конце концов образуется четко выраженная ячеистая структура. Считается, что скопления дислокаций, формирующие стенки ячеек, являются фракталами, размерность которых сначала увеличивается от D = 1 (равномерное распределение дислокаций, рис. 2, *a*) до 1 < D < 2(рыхлые скопления) и затем достигает D = 2 (геометрические стенки ячейки) [6]. Эти примеры показывают возможность создания фрактальных структур в твердых сплавах, компактность которых близка к равновесной.

Поверхностные слои износостойких покрытий также имеют фрактальные структуры (рис. 3). При осаждении покрытия в них формируется фрагментированная дислокационная структура, а микрорельеф покрытия имеет впадины и выступы (рис. 4).

Анализ использования инструмента с покрытием [7, 8] показывает, что их работоспособность определяется как фрактальными структурами и микрорельефом поверхностного слоя, так и типом (фрактальностью) дислокационной структу-

УПРОЧНЯЮЩИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

6



Рис. 4. Профилограмма покрытия TiC + TiCN + TiN

Таблица 1

Таблица 2

Состав и характеристики покрытий								
Состав покрытия	Цвет	Расчетная толщина, мкм	HV	Окислительная стойкость, °С	Адгезия			
AlTiN	Серо-фиолетовый	3,2	3727	800				
AlSiTiN	Светло-золотистый	3,2	3574	800				
AlSiN—AlN	Серо-черный	3,2	3409	900	Хоро- шая			
TiNbN	Золотистый	4,0	3313	850				
(TiC)N	Коричневый	1,8	3638	600				

Состав, фрактальная размерность и работоспособность покрытий

Состав	Фрактальная размерность	Стойкость <i>T</i> , мин
AlTiN	1,597	28
AlSiTiN	1,210	_
AlSiN-AlN	1,105	45
TiNbN	1,630	_
(TiC)N	1,570	25

ры, формирующейся в зернах карбидов тугоплавких соединений, осаждаемых на твердые сплавы. Микрорельеф должен обеспечивать высокую скорость диссипации механической энергии на несущих пятнах контакта, а дислокационные структуры должны обладать высокой способностью запасать энергию упругой деформации, вплоть до предельной, т.е. до микроразрушения.

Адгезия (отслаивание) покрытия с подложкой оценивали на твердомере при внедрении алмазной пирамиды с регистрацией акустической эмиссии [7] (табл. 1).

В табл. 2 приведены результаты оценки фрактальной размерности покрытий по микрофотографиям и их работоспособность при сверлении деталей из серого чугуна. Анализ показывает, что при почти одинаковой прочности адгезии с подложкой покрытие AlTiN имеет более высокую работоспособность. Это обусловлено более высокой структурной устойчивостью покрытия AlTiN. В этой связи можно полагать, что обмен информацией между атомами без ее потери и устойчивость наносистемы будут достигаться при объединении атомов (кластеров) с идентичным квантовым состоянием, информацию о котором несет фрактальная размерность *D*.

Анализ использования инструмента с покрытием показывает, что их работоспособность определяется как фрактальной структурой и микрорельефом поверхностного слоя, так и типом дислокационной структуры, формирующейся в зернах карбидов тугоплавких соединений, осаждаемых на твердые сплавы. Микрорельеф должен обеспечивать высокую скорость диссипации механической энергии на несущих пятнах контакта, а дислокационные структуры должны обладать высокой способностью запасать энергию упругой деформации, вплоть до предельной, т.е. до микроразрушения, определяя его трещиностойкость.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Федер Е.** Фракталы: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 254 с.

2. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 136 с.

3. **Чапорова И.Н., Чернявский К.С.** Структура твердых сплавов. М.: Металлургия, 1975. 248 с.

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

4. **Синергетика** и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова и др. М.: Наука, 1994. 383 с.

5. **Кабалдин Ю.Г.** Структура, прочность и износостойкость композиционных инструментальных материалов. Владивосток: Дальнаука, 1996. 183 с.

6. **Кабалдин Ю.Г., Серый С.В.** Оптимизация составов и функциональных свойств наноструктурных покрытий для режущего инструмента методом функционала электронной плотности // Вестник машиностроения. 2011. № 5. С. 49—54.

7. Кабалдин Ю.Г., Кретинин О.В., Шатагин Д.А., Власов Е.Е. Выбор состава и структуры износостойких наноструктурных покрытий для твердосплавного режущего инструмента на основе квантово-механического моделирования. М.: Инновационное машиностроение, 2017. 216 с.

УДК 621.793

¹Д.Н. Коротаев, ²К.Н. Полещенко, ²П.Б. Гринберг, ³Е.Е. Тарасов, ⁴Е.В. Иванова

(¹Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет "СибАДИ", г. Омск; ²Омский научно-исследовательский институт технологии и организации производства двигателей (НИИД); ³ФГУП "Федеральный научно-производственный центр "Прогресс", г. Омск;

⁴Военная академия материально-технического обеспечения им. генерала армии А.В. Хрулева,

Омский автобронетанковый инженерный институт)

E-mail: korotaevd@mail.ru

Совершенствование метода ионно-плазменного напыления деталей автомобилей на основе мультифрактального анализа топокомпозитных покрытий

Эксплуатационная надежность автомобилей и их агрегатов зависит от совершенствования методов восстановления и ремонта изношенных деталей с помощью создания функциональных покрытий на поверхностях, работающих в условиях фрикционного взаимодействия. На основе исследования топологии покрытий, созданных ионно-плазменным напылением стальных поверхностей, проведены цифровая обработка изображений и расчет спектров мультифрактальных размерностей. Установлена взаимосвязь между мультифрактальными параметрами структур, сформированных ионно-плазменным модифицированием и эксплуатационными свойствами покрытий. Показано, что комплексные показатели мультифрактальных размерностей можно использовать для прогнозирования и оптимизации режимов ионно-плазменной обработки в целях формирования износостойких покрытий на автомобильных деталях.

Ключевые слова: ионно-плазменное напыление, автомобильные детали, топокомпозитные покрытия, нанокластерная технология, мультифрактальная параметризация, скорость изнашивания.

Operational reliability of cars and their un its depends on improvement of me thods of r ecovery and r epair of worn out parts by means of creation of functional coverings on the surfaces working in the conditions of frictional interaction. On the basis of research of topology of the coverings created by ion-plasma evaporation of steel surfaces digital image processing and calculation of ranges of multifractal dimensionalities are carried out. The interrelation between multifractal parameters of the structures created by ion-plasma modifying and operational properties of coverings is established. It is shown that complex indicators of multifractal dimensions can be used for forecasting and optimization of the modes of ion-plasma processing for of forming of wear-resisting coatings on automobile parts.

Keywords: ion-plasma dusting, automobile parts, topocomposite coverings, nanocluster technology, multifractal parametrization, wear speed.

Введение

Роль автомобильного транспорта в транспортной системе страны является основополагающей при перевозке пассажиров и различных грузов. При этом эксплуатационная надежность автомобилей, их агрегатов и систем напрямую зависит от совершенствования технологий повышения ресурса автомобильных деталей.

Одним из прогрессивных методов, обеспечивающих работоспособность и повышение ресурса деталей, которые эксплуатируются в условиях

абразивного, адгезионного, коррозионного и фреттинг-усталостного изнашивания, является ионноплазменное нанесение топокомпозитных покрытий [1—3].

Наноструктурные топокомпозитные покрытия (НСТКП), полученные с использованием ионно-плазменной нанокластерной технологии (ИПНКТ), обеспечивают надежность изделий и узлов за счет повышения сопротивления усталости, износостойкости и сохраняют работоспособность в активных и агрессивных средах [4, 5]. Это позволяет рассматривать ИПНКТ в качестве перспективной технологической операции на стадии финишной обработки в процессах восстановления и упрочнения деталей автомобилей, в частности, клапанов двигателей внутреннего сгорания.

Постановка задачи

Используемые материалы для клапанов двигателей внутреннего сгорания должны выдерживать действие повторных динамических нагрузок при высоких температурах (до 900 °C), иметь достаточно высокую поверхностную твердость, противостоять разъедающему действию продуктов сгорания, обладать достаточной теплопроводностью и ограниченным коэффициентом термического расширения. Кроме того, клапанная сталь во избежание хрупкости не должна закаливаться на воздухе при охлаждении клапана с его рабочих температур. Лучшие клапанные стали марок Х14Н14В, Х14Н14ВС, а также сталь марки 55Х20Г9АН4, обладая высокой твердостью (до 500 НВ), достаточно хрупкие. Таким образом, ни одна из известных марок стали всем перечисленным требованиям в полной мере не удовлетворяет.

Вместе с тем результаты апробации материалов и изделий с наноструктурными топокомпозитными покрытиями показали, что посредством использования нанокластерной технологии достигается повышение эксплуатационных свойств исследуемых объектов в широком диапазоне температурно-скоростного нагружения. Кроме того, НСТКП имеют пониженный электрохимический потенциал, что способствует снижению интенсивности коррозионных процессов разрушения поверхностных слоев деталей в процессе их эксплуатации.

Структурно-фазовые состояния покрытий, сформированных при ионно-плазменном воздействии, характеризуются высокой плотностью дефектов, субзеренной структурой с различной степенью упорядоченности, а также наличием ультрадисперсной кристаллической структуры, содержащей нанофазные образования. При определенных условиях ионно-плазменной обработки поверхность покрытий приобретает специфическую топологию, отличающуюся наличием кластерных образований.

Как было установлено ранее [6], эксплуатационное поведение конструктивных элементов с наноструктурными топокомпозитными покрытиями зависит от их структурно-морфологических характеристик [1, 4, 6]. В связи с этим особенно актуальным становится решение задачи установления надежных корреляций между технологическими режимами ионно-плазменной обработки, топологическими характеристиками поверхности покрытий и эксплуатационными свойствами модифицированных деталей.

Цель работы — на основе визуализации топологии покрытий, сформированных ионно-плазменным напылением, и расчета мультифрактальных параметров структуры установить взаимосвязь комплексных мультифрактальных размерностей с режимами ионно-плазменной обработки и эксплуатационными свойствами модифицированных материалов.

Материалы и методы исследования

Ионно-плазменное воздействие на металлические материалы проявляется, в первую очередь, как мощный тепловой источник, инициирующий развитие высоких температур, их градиентов, ударных импульсов, а также сверхскоростных процессов нагрева и охлаждения, которые определяют динамику неравновесных структурных превращений и особенности формируемой топологии поверхности. В таких условиях для получения наиболее полной информации о результатах структурообразования, кроме экспериментальных металлографических и электронно-микроскопических исследований, требуются методы количественного анализа модифицированных поверхностей и покрытий.

Эффективным способом визуализации и количественного описания структур является мультифрактальная параметризация (МФП), с помощью которой возможно охарактеризовать образование покрытий при различных внешних воздействиях [7—9]. МФП с помощью спектра мультифрактальных размерностей позволяет описать системы со сложной и неоднородной структурой, к числу которых относятся покрытия, созданные ионноплазменной обработкой.

По спектрам мультифрактальных размерностей оценивают количественно не только конфигурацию исследуемой структуры в целом, но и опреде-

ляют комплексные показатели, характеризующие упорядоченность, однородность и периодичность в структурной организации материала [10].

В качестве мер для вычисления фрактальных и мультифрактальных параметров структуры материалов используют количество микроструктурных объектов на единичной площади металлографического шлифа, размер зерен, их площадь и длину периметра границ, уровень темно-серого оттенка и т.п. [7, 8, 10].

На основе спектра мультифрактальных размерностей можно вычислить комплексный показатель:

$$\Delta_q = D_1 - D_q,$$

где q — целочисленная величина от — ∞ до + ∞ , используемая для генерации мультифрактальных характеристик.

Отдельные составляющие спектра мультифрактальных размерностей D_q и $f(\alpha_q)$ характеризуют структурно-энергетическое состояние материала и полноту информационного описания, а комплексные показатели Δ_q — степень упорядоченности, периодичности и однородности его структуры [7].

Ионно-плазменную обработку осуществляли на модернизированной установке ННВ-6.6 с использованием трехкатодной системы, позволяюшей осуществлять активацию поверхности за счет ее распыления под разными углами, а также наносить покрытия различного состава [4]. Режимы ионно-плазменного модифицирования приведены в табл. 1. В качестве материалов катодов использовали сплавы ВТ1-0, Х99А и А99. Обработке подвергали образцы из стали X14H14BC, широко применяемой в качестве материала для выпускных клапанов. Испытания на износостойкость проводили на виброустановке, позволяющей оценивать износостойкость образцов в условиях окислительных и колебательных процессов. Методика эксперимента и обработка экспериментальных данных соответствовали общепринятым рекомен-

Режимы ионно-плазменного модифицирования					
Номер режима	Напряжение на подложке <i>U</i> , B	Ток разряда <i>I</i> , А	Темпера- тура на- грева, °С	Реактив- ный газ	
1	80	70	350		
2	100	80	370		
3	180	100	400	Азот	
4	600	120	420		
5	900	180	600		

Таблица 1

Режимы ионно-плазменного модифицирования

дациям ГОСТ 23.211—80. Принимали следующие условия испытаний на износостойкость: давление p = 4 МПа; скорость перемещения v = 1 м/с; время испытания t = 6 0 мин; частота колебаний f = 10 Гц; амплитуда перемещений $A_{\rm m} = 0,2$ мм.

Для изучения топологии покрытий использовали растровый электронный микроскоп J EOL. Были получены изображения поверхностей в зависимости от варьируемых режимов ионноплазменной обработки. На основе анализа полученных данных определяли соответствующие режимам ионно-плазменного воздействия структурно-морфологические типы (СМТ) покрытий.

Расчет спектра мультифрактальных размерностей осуществляли с помощью программы MFRDrom, разработанной Институтом металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Для этого из оцифрованных изображений исследуемых микроструктур вырезали фрагменты размером 250×250 пикселей, и с них снимали контрастную маску. По полученным изображениям определяли мультифрактальные показатели структурной организации материала. Генерацию спектра мультифрактальных размерностей осуществляли в диапазоне 0 < q < + 40.

В качестве основных показателей для структурного анализа принимали фрактальную размерность самоподобия D_0 , информационную размерность D_1 , корреляционную размерность D_2 , пороговую устойчивость D_{40} , а также Δ_{40} , α_{40} и f_{40} . Комплексный показатель Δ_{40} характеризует упорядоченность, α_{40} — периодичность и устойчивость структурного состояния, f_{40} — однородность структуры.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведены изображения покрытий после ионно-плазменного напыления на различных режимах, по которым рассчитывали МФП структур. При увеличении значений параметров режимов ионно-плазменного воздействия происходят последовательная трансформация покрытия (от СМТ-1 к СМТ-5) и изменение средних размеров кластерных образований, что позволит классифицировать структурно-морфологические типы покрытий.

Характеристика D_{40} содержит количественную информацию о термодинамических условиях формирования изучаемых структур. Чем выше значение D_{40} , тем больше значения энтропии, поэтому величину D_{40} можно применять для распознания изучаемых структур материалов. Под степенью однородности f_{40} понимают показатель характе-

УПРОЧНЯЮЩИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

 (\bullet)



Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения покрытий, полученных на разных режимах ионно-плазменной обработки:

СМТ — структурно-морфологический тип покрытия, соответствующий режимам № 1—5, см. табл. 1; *d* — средний размер кластера



Рис. 2. Пример расчета мультифрактальных параметров (a) и вид мультифрактальных спектров (б)

после ионно-плазменной обработки						
Параматр	Номер режима					
Параметр	1	2	3	4	5	
Δ_{40}	0,193	0,186	0,088	0,055	0,070	
f_{40}	0,347	0,236	0,167	0,919	0,937	
D_0	1,993	2,013	1,996	1,991	1,994	
D_1	1,974	1,985	1,991	1,987	1,988	
D_2	1,955	1,957	1,986	1,984	1,983	
D_{40}	1,781	1,799	1,903	1,932	1,918	
α_{40}	1,745	1,760	1,859	1,907	1,893	

Значения мультифрактальных параметров покрытий

Таблица .	2
-----------	---

ра распределения единичных элементов рассматриваемой структуры в евклидовом пространстве, охватывающем эту структуру. Чем больше f_{40} , тем структура более однородна для канонических вариантов спектров. Показатель Δ_{40} отражает степень упорядоченности и нарушения симметрии для общей конфигурации исследуемой структуры в целом. Увеличение Δ_{40} показывает, что в структуре становится больше периодической составляющей и в ней возрастает степень нарушенной симметрии. Показатель α₄₀, характеризующий периодичность и устойчивость структурного состояния, больше отвечает за дальнюю упорядоченность.

На рис. 2 представлены расчетная таблица мультифрактальных параметров структуры и полученные с изображений канонические спектры, которые соответствуют типичному виду мультифрактальных кривых [7].

По характеру изменения мультифрактальных спектров можно заключить, что структурные изменения в результате ионно-плазменного воздействия реализуются по единым алгоритмам, отличаясь незначительно на количественном уровне.

Основные мультифрактальные характеристики поверхностномодифицированных слоев, рассчитанные с помощью программы MFRDrom, приведены в табл. 2.

Показателями присутствия

фрактальных свойств у полученных покрытий являются соответствующие величины размерности самоподобия $D_0 = 1,991...2,013$ и пороговая устойчивость $D_{40} = 1,781...1,932$, так как известно, что материалы не испытывающие никаких изменений, не переходят порог перколяции, составляющий $D_{40} = 1,757$ [10].

Для исследуемых структур покрытий установлено, что при обработке поверхностей образцов на режимах \mathbb{N} 4 и 5 показатель Δ_{40} , характеризующий структурную упорядоченность, имеет минимальные значения.

На рис. 3 приведено влияние режимов ионноплазменной обработки на комплексный мульти-

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

281

up_618.indd 281



Рис. 3. Влияние режимов ионно-плазменной обработки (ИПО) на мультифрактальный параметр структуры D_{40} и скорость изнашивания стальной поверхности с наноструктурным топокомпозитным покрытием

фрактальный показатель структуры D_{40} и скорость изнашивания покрытия v.

Установлено, что в диапазоне развития наиболее однородной структуры (см. табл. 2) с максимальным порогом устойчивости (см. рис. 3) и наименьшей упорядоченностью (см. табл. 2) располагается минимум скорости изнашивания покрытия, сформированного ионно-плазменной обработкой на режимах № 4 и 5.

Выводы

Визуализация топологии покрытий, сформированных ионно-плазменным воздействием, а также количественное описание их микроструктуры с помощью спектра мультифрактальных размерностей позволяют идентифицировать структурные превращения в покрытиях и разрабатывать рекомендации для использования нанокластерной технологии в процессах упрочнения и восстановления автомобильных деталей.

Результаты мультифрактального анализа показали, что наиболее чувствительной характеристикой является степень однородности f_{40} и структурной упорядоченности Δ_{40} . Увеличение однородности и упорядоченности свидетельствует о стабилизации сплавов.

Установлена взаимосвязь между комплексными параметрами спектра мультифрактальных размерностей структур, сформированных ионно-плазменным модифицированием, и его эксплуатационными свойствами. Показано, что области развития наименее упорядоченной микроструктуры и наибольшей пороговой устойчивости соответствует минимальное значение скорости изнашивания сталей с топокомпозитными покрытиями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гринберг П.Б., Горюнов В.Н., Полещенко К.Н., Тарасов Е.Е. Инновационные методы и технологии повышения ресурса трибосопряжений // Архитектура. Строительство. Транспорт. Технологии. Инновации: материалы Международного конгресса. Омск: СибАДИ, 2013. В кн. 3. С. 352—355.

2. Лопаев Б.Е., Богомолов А.В., Химатулин Р.Р., Меркурьев Д.А. Восстановление изношенных деталей топливного насоса дизельных двигателей ионно-плазменным напылением // Россия молодая: передовые технологии — в промышленность. 2013. № 1. С. 70—73. 3. Бровер А.В., Бровер Г.И. Повышение качества покрытий, нанесенных на поверхность сталей электроискровым легированием и ионно-плазменным напылением, путем лазерной обработки // Упрочняющие тех-

нологии и покрытия. 2017. Т. 13. № 10 (154). С. 442—446. 4. Гринберг П.Б., Коротаев Д.Н., Полещенко К.Н., Суриков В.И. Разработка и получение наноструктурных топокомпозитов // Вестник СибАДИ. 2015. Вып. 3 (43). С. 39—45.

5. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Луценко А.Н. Наноструктурные ионно-плазменные защитные и упрочняющие покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // Вопросы материаловедения. 2008. № 2. С. 175—186.

6. Полещенко К.Н., Коротаев Д.Н., Тарасов Е.Е. Структурно-морфологические особенности наноструктурных топокомпозитных покрытий триботехнического назначения // Вестник СибАДИ. 2016. Вып. 4 (50). С. 126—132.

7. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Ижевск: Научно-издательский центр "Регулярная и хаотическая динамика", 2001. 116 с.

8. **Korotaev D.N., Ivanova E.V., K im V.A.** Fractal parametrization i n e rosion process a nd s urface i nvestigation received by electrospark modification // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 858. № 1. P. 012016.

9. Гринберг Е.М., Маркова Е.В., Фомичева Е.В. Мультифрактальный анализ структуры коррозионностойкой стали после различных этапов термической обработки // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2012. № 8. С. 16—21. 10 . Русинов П.О., Бледнова Ж.М. Структурные и технологические закономерности формирования поверхностных слоев из материалов с эффектом памяти формы высокоскоростным газопламенным напылением // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2014. № 6. С. 322—329.

Ю.А. Моргунов, Б.П. Саушкин (Московский политехнический университет) E-mail: morgunov56@mail.ru

Особенности формирования композиционных никелевых покрытий с наноалмазами

Рассмотрены особенности процесса электрохимического осаждения никеля в аммиачном электролите с включением детонационных наноалмазов (ДНА). Установлено, что в процессе подготовки суспензии протекают противоположно направленные процессы диспергирования исходных агрегатов и их коагуляции, что приводит к присутствию в растворе порошковых образований с линейным размером, на 2—3 порядка превышающим истинные размеры первичных частиц. Рассмотрена кинетика формирования покрытия и выполнена оценка концентрации ДНА в нем. Показано, что увеличение концентрации наноалмазного порошка в растворе приводит к снижению скорости осаждения никеля.

Ключевые слова: композиционные электролитические покрытия, детонационные наноалмазы.

Some characteristic properties of electrochemical nickel deposition process in the ammoniacal electrolyte with the inclusion of detonated nanodiamond particles are considered. It is established that the opp osite directed processes such as starting particles dispersion and little particles coagulation are followed under preparation of suspension. So powder parts in the state of aggregates with the linear dimension up to 1 μ m occur in solution. Kinetics of the coating formation is considered and estimation of the detonated nanodiamonds concentration is performed. It is shown that the increase of the nanodiamond powder concentration in solution leads to the decrease of nickel deposition velocity. **Keywords:** composite electrolytic coatings, detonated nanodiamonds.

Для повышения прочности гальванических покрытий применяют композиционные покрытия с мелкодисперсным наполнителем [1, 2]. Для этой цели широко используют детонационные наноалмазы (ДНА) [2—5]. Установлено, что применение ДНА для улучшения физико-химических и эксплуатационных свойств гальванических покрытий позволяет получить мелкозернистые осадки, увеличить микротвердость в 1,5...2 раза, повысить износостойкость изделий в 2...5 раз [4].

Вместе с тем методологический подход к разработке технологии осаждения композиционных покрытий с ДНА нельзя считать завершенным: не ясен физико-химический механизм многих явлений, наблюдаемых при формировании электролитического осадка.

В настоящей работе рассмотрены особенности процесса электрохимического осаждения никеля с включением детонационных наноалмазов и основные физико-механические свойства таких покрытий.

На первом этапе исследований проводили анализ распределения размеров частиц порошка ДНА в состоянии поставки. Для этого навеску наноалмазного порошка, выбранного случайным образом, наносили на предметное стекло на столике микроскопа " PHENOMproX" и выравнивали. На участке поверхности площадью 1120 мкм² измеряли реальные линейные размеры частиц порошка и проводили статистическую обработку результатов измерений. Общее число измерений частиц составило N = 250 (измерение проводили по наибольшему размеру частицы). Минимальный измеренный размер частицы составил 0,05 мкм, максимальный — 3,7 мкм, среднее значение — 1,156 мкм, среднеквадратичное отклонение — $\sigma = 0,925$ мкм.

На рис. 1 представлены практическая и теоретическая кривые распределения размеров частиц наноалмазного порошка. Теоретическая кривая



Рис. 1. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) кривые распределения размеров частиц: m — число частиц, размеры которых попадают в ин-

m — число частиц, размеры которых попадают в интервал x_i

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

283

 $(\mathbf{\Phi})$

в виде распределения Релея получена расчетным путем, практическая — по статистическим данным. Как видно из графика, экспериментальная кривая близка по форме к теоретическому распределению Релея. Согласно работам [3—5] размеры частиц детонационных наноалмазов составляют 4...15 нм.

Таким образом, в состоянии поставки частицы нанопорошка присутствуют, преимущественно, в виде агрегатированных соединений первичных частиц, размеры которых на 2—3 порядка превышают истинные размеры первичных частиц. Анализ суспензии, приготовленной в дистиллированной воде, показал, что в ней сохраняются агрегатированные частицы размером до 1 мкм.

Химическим анализом агрегатов частиц по результатам 15 измерений получено содержание углерода 80...90 % мас., азота 10...20 % мас. Встречающиеся следы кремния и бора, по-видимому, связаны с влиянием состава стеклянной подложки. По данным работы [9] порошки ДНА содержат 82...86 % мас. основного вещества, примеси азота (~3 % мас.), кислорода (до 10 % мас.), водорода (~1 % мас.), а также адсорбированные газы и хемосорбированные вещества.

Анализируя фотографии наноалмазного порошка, полученные при большом увеличении, можно отметить, что большинство частиц состоит из достаточно плотного ядра, окруженного менее плотной оболочкой, в которой встречаются волокнистые и слоистые образования.

Таким образом, можно заключить, что по крайней мере некоторая часть ДНА присутствует в суспензии и осаждается на поверхность в виде агрегатированных частиц, что подтверждается результатами микрографических исследований. Очевидно, что физико-химические свойства таких частиц, а следовательно, свойства как рабочих сред, так и покрытий, будут зависеть от качественных показателей применяемых порошков, условий их получения и степени очистки.

На первом этапе формирования покрытия происходит осаждение частиц ДНА на поверхность образца за счет седиментации и (или) адгезионных явлений. После включения тока начинается электрохимическое осаждение никеля, в результате чего наночастицы и их агрегаты закрепляются на обрабатываемой поверхности. Далее протекает процесс переноса на поверхность и закрепления последующих частиц вплоть до формирования слоя покрытия заданной толщины.

Из приведенного выше следует, что кинетика формирования композиционного слоя и концентрация дисперсных частиц в нем зависят как от

скорости наращивания покрытия — связки v_{эх}, так и от скорости переноса частиц в направлении нормали к поверхности электрода v_{пр}. Перенос частиц в зависимости от условий электролиза осуществляется в результате перемешивания, броуновского движения, седиментации, миграции частиц в электрическом поле [2].

При осаждении композиционного покрытия на горизонтальную поверхность электрода скорость переноса малоразмерных сферических частиц диаметром *d* в результате седиментации можно оценить по закону Стокса:

$$v_{\Pi p} = d^2 \Delta \rho g / 18 \mu$$

а линейную скорость электрохимического осаждения металла по выражению:

$$v_{\Im x} = \frac{\varepsilon \eta}{\rho_{M}} i,$$

где $\Delta \rho$ — разность плотностей осаждаемых частиц $\rho_{\rm q}$ и раствора электролита $\rho_{\rm 3}$; *g* — ускорение свободного падения; μ — динамическая вязкость электролита; ϵ — электрохимический эквивалент металла; η — выход по току основной катодной реакции; *i* — плотность катодного тока; $\rho_{\rm M}$ плотность осаждаемого металла.

Так, при характерных значениях плотности частиц ДНА ($\rho_{\rm q} = 3$, 1 г/см³), плотности раствора электролита ($\rho_3 = 1$, 1 г/см³) и динамической вязкости среды ($\mu = 1,1 \text{ мПа} \cdot c$) с учетом коэффициента, учитывающего стесненное осаждение частиц (0,5), получаем для частиц диаметром 1 мкм $v_{\pi p} \approx 0.5$ мкм/с, для частиц диаметром 0.1 мкм v_{пp} ≈ 0,005 мкм/с. При электрохимическом эквиваленте осаждения никеля $\varepsilon = 3,04 \cdot 10^{-4}$ г/Кл, значении выхода по току 100 % и рекомендуемой плотности тока 1...20 А/дм² линейная скорость роста покрытия v_{эх} составляет 0,0034...0,068 мкм/с. Видно, что соотношение рассматриваемых кинетических параметров изменяется в широких пределах, поэтому можно ожидать, что содержание углерода в покрытии будет в рассматриваемом случае зависеть от среднего размера частиц, плотности тока и скоростей v_{пр} и v_{эх}.

Экспериментальные исследования проводили на установке, описанной в работе [6]. Образцы из титанового сплава ВТ5 и стали 40Х13 в виде дисков диаметром 18 мм и толщиной 3 мм предварительно подвергали стандартным операциям обезжиривания и травления.

После промывки в горячей воде и высушивания образцы взвешивали на аналитических ве-

284

сах, устанавливали в приспособлении и загружали в ванну.

Осаждение алмазосодержащего покрытия при толщине покрытия до 10 мкм проводили в аммиачном электролите следующего состава:

никель сернокислый NiSO₄ · 7H₂O — 30 г/л;
 аммоний щавелевокислый (NH₄)₂C₂O₄ — 90 г/л;

— натрий фтористый NaF — 15 г/л;

— натрий уксуснокислый CH₃COONa — 20 г/л;

— натрий бромистый NaBr — 2 г/л.

Рекомендуемые условия осаждения в данном электролите: плотность тока $i_{\rm K} = 1 \dots 20 \text{ A/дm}^2$, pH = 8, температура 60 °C.

На основе данного электролита приготавливали суспензию с добавлением в раствор расчетной массы ДНА для получения различной его концентрации (0, 5, 10, 15 г/л). Суспензию при ее приготовлении перемешивали магнитной мешалкой в течение 10 мин. Толщину покрытия определяли весовым методом по результатам усреднения данных трех идентичных экспериментов на каждом режиме. Таким образом, в каждой из приготовленных суспензий получали кинетические кривые осаждения, приведенные на рис. 2 и полученные при плотности тока 10 А/дм².

Зависимости толщины покрытия h от времени осаждения хорошо аппроксимируются линейными функциями вида h = vt, где v — линейная скорость осаждения, зависящая от концентрации порошка.

Для электролита, не содержащего ДНА, расчетное ($\eta = 100$ %) и экспериментально получен-



Рис. 2. Зависимость толщины слоя покрытия от времени при осаждении из электролитов, содержащих наноалмазный порошок в концентрации, г/л: 1 - 0; 2 - 5; 3 - 10

ное значения скорости осаждения равны соответственно 2,05 и 1,9 мкм/мин. Скорости, полученной экспериментально, соответствует выход по току реакции осаждения никеля 92.6 %. Экспериментальные данные показывают, что скорость осаждения композиционного покрытия снижается при возрастании концентрации наноалмазного порошка в растворе электролита. Известно, что содержание в электролитах хромирования и никелирования наноразмерных непроводящих частиц в рабочем диапазоне концентраций 5...10 г/л не оказывает существенного влияния на удельную электропроводность раствора [7]. Поэтому, можно предположить, что наблюдаемый эффект связан с влиянием частиц ДНА на выход по току реакции осаждения никеля. Так, в работе [8] получено, что введение частиц углерода размером 8...40 нм (сажа) в аммиачный электролит никелирования при плотности тока 2 А/дм² приводит к снижению выхода по току реакции осаждения никеля.

На рис. 3 показаны микрофотографии поверхности образцов, полученных в электролитах с содержанием ДНА 5 и 10 г/л при различном времени электролиза (толщине слоя). Видно, что с течением времени формируется блочная структура со средним размером блоков 5 мкм. Блоки состоят из зерен размером 0,5...1,5 мкм. Границы между блоками постепенно уплотняются, в них снижается количество пор и пустот. На поверхности растущих зерен хорошо заметны зародыши кристаллизации и кристаллы в различной стадии роста.

Следует отметить объемный рост зерен на частицах ДНА, т.е. разряд ионов никеля, повидимому, осуществляется не только на поверхности металла, но и непосредственно на частицах ДНА. Действительно, ДНА обладают очень высокой адсорбционной емкостью за счет наличия большого числа некомпенсированных углеродных связей [3]. В работе [2] показана возможность адсорбции ионов никеля на поверхности частицы и перенос их вместе с частицей к поверхности электрода. Можно предположить, что часть ионов никеля разряжаются непосредственно на поверхности частицы с переносом электронов через конденсированный углерод или иные проводящие включения, входящие в мантию алмазного ядра ДНА. Так, при относительно высокой концентрации частиц ДНА в растворе в тонких покрытиях наблюдаются отдельные области, отличающиеся по мозаичной структуре. Их появление, повидимому, связано со случайным характером распределения поверхностной концентрации ДНА как по величине частиц, так и по их количеству.

УПРОЧНЯЮЩИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

۲



Рис. 3. Микрофотографии поверхности покрытий различной толщины, полученных в электролитах с концентрацией ДНА:

a — 5 г/л; *б* — 10 г/л

۲



Рис. 4. Влияние агрегатированных частиц ДНА на формирование покрытия с толщиной покрытия и концентрацией ДНА: *a* - 2 мкм, 10 г/л; *б* - 5 мкм, 5 г/л; *в* - 1 мкм, 15 г/л

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6

В области, где частицы ДНА достаточно малы, а их плотность высока, появляется множество центров кристаллизации и формируется мелкозернистая плотно упакованная структура. Попадание на поверхность агрегатированной частицы относительно большой площади приводит к экранированию металлической поверхности и появлению пор (рис. 4, *a*), которые постепенно заполняются (диаметр поры ~3 мкм). Если частица имеет вытянутую форму, а ее ширина невелика, вокруг нее может образовываться никелевый выпуклый слой (рис. 4, δ). На рис. 4, *в* видно формирование никелевых зерен, по-видимому, на углеродной подложке, возможность которого отмечалась выше.

Таким образом, крупные агрегаты ДНА формируют углеродные включения, размеры которых могут достигать нескольких микрометров, что может негативно повлиять на прочность покрытия. Это подтверждается анализом фотографий металлографических шлифов никелевых покрытий с ДНА.

Микрорентгеноструктурный элементный анализ покрытия проводили на электронном микроскопе со встроенным анализатором на образцах с покрытиями различной толщины, полученными из электролита с концентрацией ДНА 5 г/л. Проводили измерение в 6—8 точках поверхности с последующим усреднением результата. Полученные данные представлены в табл. 1.

Согласно данным работы [3], содержание углерода в покрытии не превышает 1,5 % мас., что согласуется с полученными данными. Наличие в составе натрия и фтора, по-видимому, связано с адсорбцией компонентов электролита.

В исследуемом случае можно получить оценку содержания углерода в покрытии, используя приближенное выражение:

$$k_{\rm C}^{\rm \Pi} = \frac{k_{\rm C}^{\rm p}}{\rho_{\rm Ni}} \left(1 + \frac{\rm v_{oc}}{\rm v_{ox}} \right),$$

где $k_{\rm C}^{\rm n}$ и $k_{\rm C}^{\rm p}$ — соответственно массовая доля углерода в покрытии и в растворе электролита; $v_{\rm oc}$ — скорость осаждения покрытия. Для модели однородных цилиндрических частиц диаметром 1 мкм с учетом сделанных выше оценок при $k_{\rm C}^{\rm p} = 10$ г/л получаем $k_{\rm C}^{\rm n} = 4,5$ % мас.

В работе [9] установлена *S*-образная зависимость $k_{\rm C}^{\rm n}$ от $k_{\rm C}^{\rm p}$. Такая зависимость может быть связана с рассмотренным ранее влиянием $k_{\rm C}^{\rm p}$ на $v_{\rm np}$ и $v_{\rm sx.}$

Для частиц малого диаметра, когда можно принять $v_{np} \approx 0$, получаем $k_C^{\pi} = 0,11$ % мас. Для частиц размером 100 нм $k_C^{\pi} = 0,44$ % мас., что согласуется с данными [8]. Таблица 1

Элементный состав покрытий

Элементный состав, % мас.				
Ni	С	0	Na	F
90	1,3	3,6	1,2	3,7
91	1,2	1,0	_	6,8
81	4,4	4,1	6,5	4,0
94	_	_	_	6,0
95	1,2	—	—	3,8
92	1,5	0,3	_	6,2
90,5	1,6	1,5	1,2	5,0
	Эл Ni 90 91 81 94 95 92 92 90,5	Элементни Ni C 90 1,3 91 1,2 81 4,4 94 - 95 1,2 92 1,5 90,5 1,6	Элементный сост Ni C O 90 1,3 3,6 91 1,2 1,0 81 4,4 4,1 94 - - 95 1,2 - 92 1,5 0,3 90,5 1,6 1,5	Элементный состав, % м Ni C O Na 90 1,3 3,6 1,2 91 1,2 1,0 - 81 4,4 4,1 6,5 94 - - - 95 1,2 - - 92 1,5 0,3 - 90,5 1,6 1,5 1,2

Примечание. Идентифицируются небольшие количества брома и хлора.

Таблица 2

Физико-механические свойства покрытия

	Подложка			
Параметр	BT5-1	40X13		
Нанотвердость, ГПа	27	26		
Модуль Юнга, ГПа	489	460		
Адгезионная прочность*, Н	12	8		
Коэффициент трения**	0,232/0,126	0,269/0,115		
Коэффициент износа, мм ³ /(Н·м)	$27 \cdot 10^{-8}$	$41 \cdot 10^{-8}$		
*Значение нагрузки на индентор, при которой на- блюлалось отслоение покрытия.				

** Числитель — в начале испытаний, знаменатель в конце испытаний.

Для анализа влияния подложки на физикомеханические свойства покрытия (табл. 2) проведены испытания образцов — дисков диаметром 30 мм и толщиной 3 мм из сплава BT5-1 (OCT 190013—81) и стали 40X13 (ГОСТ 5632—72) с торцовыми плоскостями, полированными до Ra = 0,08 мм [10].

При исследовании использованы методы наноиндентирования [11]. Измерение нанотвердости и модуля Юнга проводили по методике Оливера— Фарра с применением индентора Берковича с нагрузкой от 5 до 10 мН на нанотвердомере Nanovea. Использовали штатную методику и программное обеспечение прибора.

Измерение коэффициента сухого трения проводили методом "стержень—диск" на машине трения Nanovea в соответствии со стандартом ASTM G99, испытания на адгезионную прочность по методу царапания — алмазным индентором Роквелла с радиусом острия 100 мкм: длина царапины 10 мм, нагрузка 0,5...30 Н.

Из представленных данных (см. табл. 2) можно заключить, что материал основы практически не влияет на физико-механические свойства покрытий. Следует отметить невысокую адгезионную прочность покрытия с основой.

Выводы

1. В растворе электролита размеры агрегатов ДНА и их распределение изменяются, но, в отсутствие эффективных средств диспергирования и с учетом процесса коагуляции, остаются достаточно большими. При электролизе крупные агрегаты ДНА формируют углеродные включения или поры размером 1 мкм, что может негативно повлиять на прочность покрытия.

2. Первичные частицы ДНА и их небольшие агрегаты служат центрами кристалллизации никеля. В процессе электролиза формируется блочная структура со средним размером блоков 5 мкм. Блоки состоят из зерен размером 0,5...1,5 мкм. В процессе электролиза границы между блоками уплотняются, в них снижается количество пор и пустот. На поверхности растущих зерен хорошо заметны зародыши кристаллизации и кристаллы в различной стадии роста.

3. Установлено, что введение частиц ДНА в раствор электролита приводит к снижению скорости осаждения покрытия, по-видимому, из-за уменьшения выхода по току реакции осаждения никеля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Aliofkhazraei M. Nanocoatings. Size Effect in Nanostructured Films. Springer. 2011. X11. 251 p.

2. Целуйкин В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 287—301.

3. Сакович Г.В., Жарков А.С., Петров Е.А. Детонационные наноалмазы. Синтез. Свойства. Применение // Наука и технологии в промышленности. 2 011. № 4. С. 53-61.

4. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: строение, свойства, применение // Успехи химии. 2007. № 76 (4). С. 375—397.

5. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 685—692.

6. **Груздев А.А., Моргунов Ю.А., Саушкин Б.П.** Гибкий технологический модуль для модификации свойств поверхностного слоя малоразмерных деталей // Упрочняющие технологии и покрытия. 2017. Т. 13. № 5 (149). С. 226—229.

7. Салахова Р.К., Семенычев В.В., Тихообразов А.Б. Исследование удельной электропроводности электролитов хромирования и никелирования // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2014. № 3 (45). С. 7075.

8. Хайбиева В.Ш., Фомина Р., Мингазова Г.Г. Композиционные никелевые слои с углеродной фазой // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 1. С. 142—146.

9. Винокуров Е.Г., Орлова Л.А., Степко А.А., Бондарь В.В. Получение и свойства неорганических композиционных покрытий с детонационными наноалмазами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 390—393.

10. **Отчет** по составной части опытно-конструкторской работы "Проведение исследований металлоалмазных кристаллических покрытий" / Д.В. Духопельников, С.Г. Ивахненко, М.К. Марахтанов и др. М.: МГТУ, 2014. 28 с.

11 . Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.

ООО "Издательство **"Инновационное машиностроение**", 107076, Москва, Колодезный пер., 2a, стр. 2. Учредитель ООО "Издательство "Инновационное машиностроение". **E-mail: utp@mashin.ru Web-site: www.mashin.ru** Телефоны редакции журнала: (499) 268-47-19, 269-54-96. Технический редактор *Конова Е.В.* Корректор *Сажина Л.И.* Сдано в набор 04.04.2018 г. Подписано в печать 28.05.18 г. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 5,88. Свободная цена. Отпечатано в ООО "Канцлер", 150008, 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**

Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Том 14. № 6