ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ

№ 6 (42)
ИЮНЬ
2008

Издается с января 2005 г.

Главный редактор
д-р физ.-мат. наук,
заслуженный деятель
науки РФ
В.Н. НЕВОЛИН

Председатель редакционного совета
д-р техн. наук, заслуженный
деятель науки и техники РФ
В.Ф. БЕЗЪЯЗЫЧНЫЙ

Заместители главного редактора:
И.Н. ЖЕСТКОВА
д-р физ.-мат. наук
В.Ю. ФОМИНСКИЙ

Заместители председателя редакционного совета:
д-р техн. наук
В.Ю. БЛЮМЕНШТЕЙН
д-р техн. наук
А.В. КИРИЧЕК
д-р техн. наук
О.В. ЧУДИНА

Редакционный совет:
Ю.П. АНКУДИМОВ
А.П. БАБИЧЕВ
В.П. БАЛКОВ
С.Н. ГРИГОРЬЕВ
В.Ю. ЗАМЯТИН
В.А. ЗЕМСКОВ
С.А. КЛИМЕНКО
В.А. ЛАШКО
В.А. ЛЕБЕДЕВ
В.В. ЛЮБИМОВ
Ф.И. ПАНТЕЛЕЕНКО
Ю.В. ПАНФИЛОВ
Х.М. РАХИМЯНОВ
Б.П. САУШКИН
В.П. СМОЛЕНЦЕВ
А.М. СМЫСЛОВ
Г.А. СУХОЧЕВ
В.П. ТАБАКОВ
В.А. ШУЛОВ
М.Л. ХЕЙФЕЦ

Редакция:
И.В. СИНЦОВА
Т.В. ПАРАЙСКАЯ

Журнал распространяется по подписке, которую можно оформить в любом почтовом отделении (индексы по каталогам: "Роспечать" **85159**, "Пресса России" **39269**, "Почта России" **60252**) или в издательстве.
Тел.: (495) 269-52-98, 269-66-00, 268-40-77.
Факс: (495) 269-48-97.
E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И., Костычев И.В. Компьютерное моделирование импульсного лазерно-инициированного потока атомов при нанесении покрытий в вакууме и инертном газе . . . 3

Бровер А.В. Особенности лазерной упрочняющей обработки деталей машин и инструмента . . . 12

ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Погрелюк И.Н., Ткачук О.В., Федирко В.Н. Поверхностное упрочнение титановых сплавов при оксинитрировании . . . 17

Коротаев Д.Н., Ким В.А., Иванова Е.В. Влияние технологических условий электроискрового легирования на состав, распределение и энергетическое состояние анодного массового потока . . . 21

Тарасов А.Н., Павловский Н.Р., Тилипалов В.Н. Карбонитрирование титановых сплавов в древесно-угольных активированных порошковых смесях . . . 26

МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Нафиков М.З., Загиров И.И., Левин Э.Л., Сайфуллин Р.Н. Особенности формирования структуры металлопокрытий, нанесенных электроконтактной наплавкой проволокой из углеродистых и легированных сталей . . . 31

Веселовский А.А., Завалищин А.Н. Установка для термодиффузионного упрочнения изделий типа колец . . . 37

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Шморгун В.Г., Трыков Ю.П., Донцов Д.Ю., Слаутин О.В., Арисова В.Н. Формирование диффузионной прослойки в титаностальном композите . . . 39

ОБРАБОТКА КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ

Фатыхова Г.М., Смоленцев В.П., Уваров М.А. Динамическая модель формирования покрытий при комбинированной обработке . . . 43

ИНФОРМАЦИЯ. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ОПЫТ

Беников В.С., Саушкин Б.П., Дикусар А.И. Анализ технологий изготовления поверхностных занижений глубиной 10...20 мкм . . . 48

Чертов В.М. Барьерные покрытия нержавеющей стали . . . 53

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

© Издательство "Машиностроение", "Упрочняющие технологии и покрытия", 2008

THE MONTHLY SCIENTIFIC AND PRODUCTION JOURNAL

STRENGTHENING TECHNOLOGIES AND COATINGS

№ 6 (42)
June
2008

Since 2005, January

Editor-in-Chief
Dr of Phys. Math. Sci.,
The honoured worker
of a science of the RF
V.N. NEVOLIN

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

Editorial Assistants:
I.N. ZHESTKOVA
Dr of Phys. Math. Sci.
V.Yu. FOMINSKY

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

Editorial council:
Yu.P. ANKUDIMOV
A.P. BABICHEV
V.P. BALKOV
S.N. GRIGORIEV
V.Yu. ZAMYATIN
V.A. ZEMSKOV
S.A. KLIMENKO
V.A. LASHKO
V.A. LEBEDEV
V.V. LYUBIMOV
F.I. PANTELEENKO
Yu.V. PANFILOV
H.M. RAHIMYANOV
B.P. SAUSHKIN
V.P. SMOLENTSEV
A.M. SMYSLOV
G.A. SUHOCHEV
V.A. SHULOV
V.P. TABAKOV
M.L. KHEIFETS

Edition:
I.V. SINTSOVA
T.V. PARAYSKAYA

Journal is spreaded on a subscription, which can be issued in any post office (index on the catalogues: "Rospechat" **85159**, "Pressa Rossii" **39269**, "Pochta Rossii" **60252**) or in publishing office.

Ph.: (495) 269-52-98, 269-66-00, 268-40-77.

Fax: (495) 269-48-97

E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

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

CONTENTS

PROCESSING BY CONCENTRATED STREAMS OF ENERGY

Nevolin V.N., Fominskiy V.Yu., Gnedovets A.G., Romanov R.I., Kostichev I.V. Computer simulation of pulsed laser-initiated flow of atoms used for coatings deposition in vacuum and in inert gas . . . 3

Brover A.V. Features of laser strengthening technology at processing details of machines and the tool . . . 12

CHEMICAL, CHEMICO-THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSING

Pohrelyuk I.N., Tkachuk O.V., Fedirko V.N. Surfaces strengthening of titanium alloys during oxynitriding . . . 17

Korotaev D.N., Kim V.A., Ivanova E.V. Influence of technological conditions of electrospark modifying on structure, distribution and power state of an anode mass flow . . . 21

Tarasov A.N., Pavlovskiy N.R., Tilipalov V.N. The carbonitriding of titanium alloys in charcoal activated powder-like miwtures . . . 26

METHODS OF DEPOSITION OF FUNCTIONAL COATINGS

Nafikov M.Z., Zagirov I.I., Levin E.L., Sajfullin R.N. Features of formation of the metal coatings' structure rendered electric-contact building-up of wire from carbonaceous and alloyed steels . . . 31

Veselovskiy A.A., Zavalischin A.N. Installation for the thermodiffusion strengthening of parts like rings . . . 37

THERMAL PROCESSING

Shmorgun V.G., Trykov Yu.P., Dontsov D.Yu., Slautin O.V., Arisova V.N. The formation of diffusion layer in titanium and steel composite . . . 39

PROCESSING BY COMBINED METHODS

Fatykhova G.M., Smolentsev W.P., Uvarov M.A. Dynamic model of coating during combined treatment . . . 43

INFORMATION. PRODUCTION EXPERIENCE

Benikov V.S., Saushkin B.P., Dikusar A.I. The analysis of technologies of production of surface underratings of 10...20 mkm . . . 48

Chertov V.M. Barrier coatings of stainless steel . . . 53

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

© "Mashinostroenie Publishers", "Strengthening Technologies and Coatings", 2008

В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский *(Московский инженерно-физический институт),*
А.Г. Гнедовец *(Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН),*
Р.И. Романов, И.В. Костычев *(РГУТиС)*

Компьютерное моделирование импульсного лазерно-инициированного потока атомов при нанесении покрытий в вакууме и инертном газе

Разработана двухмерная компьютерная модель, описывающая разлет импульсного лазерно-инициированного парового потока от бинарной мишени в вакууме и инертном газе заданного состава и давления. На примере импульсного лазерного осаждения твердосмазочных покрытий WSe_x исследовано влияние инертного газа (аргона) на энергетические и угловые характеристики осаждаемого потока атомов W и Se. Применение компьютерного моделирования позволило выявить основные механизмы, определяющие формирование химического состава и структуры таких покрытий при импульсном лазерном осаждении в вакууме и инертном газе.

A two-dimensional computer model is developed which describes the propagation of the pulsed laser-initiated flow of atoms from a binary target into the vacuum or into the inert gas of the given composition and pressure. Based on the example of the pulsed laser deposition of the solid lubricating coatings of WSe_x, the influence of the inert gas (argon) on the energy and angular characteristics of the deposited flux of W and Se atoms is investigated. The application of computer simulation made it possible to reveal the basic mechanisms, which determine the formation of chemical composition and structure of such coatings grown by the pulsed laser deposition in the vacuum and in the inert gas.

Введение

Импульсное лазерное осаждение достаточно широко используется для формирования тонкопленочных покрытий различного функционального назначения [1]. Как правило, покрытия наносят в вакуумных условиях. Однако в ряде случаев необходимо применять инертный или химически активный газ, который напускают в камеру для осаждения до определенного давления. В этом случае удается реализовать требуемое химическое и/или структурно-фазовое состояние наносимых покрытий, обеспечивающее их качественные, практически полезные свойства.

Так, экспериментальные исследования твердосмазочных покрытий на основе дихалькогенидов переходных металлов (например, MoS_x, WSe_x, $MoSe_x$), формируемых импульсным лазерным осаждением, показали, что химический состав покрытий зависел от интенсивности импульсного лазерного воздействия на мишень, созданную прессованием порошка дихалькогенида стехиометрического состава [2, 3]. Применение высоких интенсивностей облучения мишени, обеспечивающих достаточно высокие скорости роста покрытий, вызывало существенные потери халькогена ($1 < Se/W < 2$) в покрытии. Использование инертного газа, в частности аргона, при давлениях около 2 Па позволило повысить в процессе осаждения концентрацию атомов халькогена до стехиометрической ($Se/W \approx 2$). Это проявилось в улучшении антифрикционных свойств покрытий. Однако дальнейшее повышение давления газа вызывало ухудшение трибологических свойств, хотя состав пленок оставался близким к стехиометрическому [4, 5].

Для выяснения основных механизмов, оказывающих влияние на состав и свойства покрытий, требуется достаточно строгий расчет энергетических и угловых характеристик осаждаемого потока частиц в заданных условиях. Цель представленной работы заключалась в разработке компьютерной модели, описывающей динамику лазерно-инициированного потока атомов от многоэлементной мишени в вакууме и инертном газе. Модель описывает только процессы столкновения атомов лазерно-инициированного парового потока с молекулами газа, собственная динамика которых в общем потоке вещества от мишени до подложки не учитывалась.

Для использования модели требовалось задать начальные параметры лазерно-инициированного потока, которые определяли экспериментальным путем.

В качестве объекта исследования выбраны покрытия из диселенида вольфрама. В результате моделирования устанавливали количественные характеристики потока атомов вольфрама и селена на стадии осаждения на подложку. Результаты расчетов использовали для оценки эффективности распылительных процессов ("самораспыления"), протекающих на поверхности растущего покрытия под "бомбардировкой" падающими частицами с достаточно высокой энергией. Исследовано влияние этих процессов на формирование химического состава покрытий WSe_x. Следует отметить, что результаты расчета параметров осаждаемого потока атомов имеют большое значение для прогнозирования структурообразования покрытия с применением компьютерной модели [6].

Модель разлета лазерно-инициированного потока атомов в газе

Моделирование движения частиц испаренного вещества в инертном газе проводили при помощи методики *случайных траекторий Монте-Карло* (СТМК, RTMC – random trajectory Monte-Carlo). В отличие от метода *прямого статистического моделирования Монте-Карло* (ПСММК, DSMC – direct simulation Monte-Carlo), в котором пары сталкивающихся молекул выбирают случайным образом из числа частиц в каждой ячейке пространственной сетки, в методе СТМК непрерывно отслеживается движение и моделируются столкновения с газом каждой частицы, представляющей испаренное вещество. Описание распространения частиц лазерного факела методом СТМК возможно, пока столкновениями молекул пара между собой можно пренебречь.

У метода СТМК нет строгих ограничений по размеру ячеек пространственной сетки. Ячейки используются только лишь для проведения статистических выборок на основании данных о скоростях и координатах находящихся в них частиц, т.е. для диагностики и определения макроскопических параметров потока (пространственного распределения плотности пара, температуры и др.). Шаг по времени Δt ограничен сверху условием, что за время Δt частицы проходят расстояние, не превышающее длину свободного пробега l: $v\Delta t < l$.

Поскольку температура инертного газа ($T_г \approx 300$ K) существенно ниже температуры пара в лазерном факеле ($T_ф > 1\cdot10^4$ K), тепловое движение молекул газа не учитывалось, и они считались неподвижными. Движение частиц отслеживали до тех пор, пока они не достигали подложки или не покидали область моделирования. Расчеты прекращали, как только число частиц пара в факеле оказывалось меньше некоторого определенного заранее минимального значения (≈10 % от исходного количества).

Благодаря осевой симметрии разлета лазерного факела, задачу рассматривали в постановке 2D3v, т.е. для каждой частицы запоминали две пространственные координаты и три компоненты скорости.

Моделирование проводили для типичных режимов наносекундного лазерного испарения бинарных мишеней (W, Se) в вакуум или атмосферу инертных газов низкого давления (до 10 Па). В расчетах моделировали движение $\approx1\cdot10^6$ частиц каждого вида, использовали пространственную сетку 100×100 ячеек при геометрическом размере 5×5 см^2 области моделирования между мишенью и подложкой.

Область моделирования считается равномерно заполненной молекулами буферного газа с заданной температурой и плотностью (или давлением). Начальное распределение частиц испаренного вещества в пространстве и по скоростям соответствует его разлету из некоторой точки на поверхности мишени (пятна фокусировки) вдоль оси z в течение времени $t_0 \approx 0{,}1$ мкс. Входящие в функции распределения по скоростям параметры (плотность N, температура T, массовая скорость u) берут из экспериментальных измерений. Случайные выборки частиц массой m проводят для "смещенных" максвелловских функций распределения по скоростям вида (k – постоянная Больцмана):

$$f = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m(\mathrm{v}-u)^2}{2kT}\right] = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m(\mathrm{v}_x^2+\mathrm{v}_y^2+(\mathrm{v}_z-u)^2)}{2kT}\right].$$

Выборки проводят методом статистического отклонения (acceptance-rejection method).

В модели каждая "компьютерная" частица представляет группу реальных молекул, число которых определяется статистическим весом W. В рассматриваемой задаче заранее подсчитать общее количество молекул испаренного вещества в лазерном факеле весьма затруднительно. Поэтому вес частиц определяли по отношению максимальных плотностей N, получаемых в результате экспериментальных измерений и при компьютерной загрузке частиц в некоторой ячейке:

$$W = \frac{N_{ф\,max}}{N_{ч\,max}}.$$

Вес "компьютерных" частиц W учитывается в расчетах макроскопических характеристик течения

(плотностей, потоков массы и др.). Например, плотность пара вычисляется как

$$N_{\text{ф}}(r,\ z) = W\frac{N_{ij}}{\Delta V_{ij}},$$

где $r = i\Delta r$, $z = j\Delta z$ – пространственные координаты;

$\Delta V_{ij} = 2\pi i\Delta r\Delta r\Delta z$ – объем ячейки;

N_{ij} – число частиц в ячейке.

При описании течения газа методом Монте-Карло движение молекул и межмолекулярные столкновения на интервале Δt разделены и проводятся последовательно в два этапа. На каждом временном шаге все частицы перемещаются на расстояние, определяемое их скоростями и шагом по времени Δt. Далее моделируются столкновения между молекулами, а скорости молекул до столкновения заменяются скоростями, приобретаемыми ими после него.

Движение частицы на каждом интервале Δt описывается уравнением

$$r(t+\Delta t) = r(t) + \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\Delta t,$$

где r – радиус-вектор, определяющий положение частицы.

В цилиндрических координатах радиус-вектор r материальной точки (частицы) определяется составляющими:

$$r = (r\cos\varphi,\ r\sin\varphi,\ z) = ri_r + zi_z.$$

Единичные векторы цилиндрических координат имеют следующие декартовы компоненты:

$$i_r = (\cos\varphi,\ \sin\varphi,\ 0),\ i_\varphi(-\sin\varphi,\ \cos\varphi,\ 0),\ i_z = (0,\ 0,\ 1).$$

Производные по времени от единичных векторов

$$\dot{i}_r = (-\sin\varphi,\ \cos\varphi,\ 0)\dot{\varphi} = \dot{\varphi}i_\varphi,\ \dot{i}_\varphi =$$
$$= (\cos\varphi,\ \sin\varphi,\ 0)\dot{\varphi} = -\dot{\varphi}i_r,\ \dot{i}_z = 0.$$

Поэтому скорость точки задается выражением

$$\dot{r} = \dot{r}i_r + r\dot{i}_r + \dot{z}i_z = \dot{r}i_r + r\dot{\varphi}i_\varphi + \dot{z}i_z.$$

Для того, чтобы избежать особенностей при $r \to 0$, описание движения частиц проводили в декартовых координатах x, y, z с последующим пересчетом в цилиндрические (на плоскость rz при $\varphi = 0$).

Поскольку задача двухмерная, т.е. отсутствует зависимость от полярного угла φ, в начале каждого цикла по времени все "компьютерные" частицы можно расположить в плоскости xz при $y = 0$. Однако каждая из частиц имеет три компоненты скорости, поэтому за время Δt частицы покидают плоскость. Новые пространственные координаты частицы, находившейся изначально в точке (x, $y = 0$, z), рассчитываются по формулам

$$x_1 = x + \mathrm{v}_x\Delta t,\ y_1 = y + \mathrm{v}_y\Delta t,\ z_1 = z + \mathrm{v}_z\Delta t.$$

Для того, чтобы аналогичным образом использовать эти частицы на следующем временном цикле, их нужно искусственно "вернуть" в исходную плоскость. Это делается при помощи преобразований:

$$x_2 = (x_1^2 + y_1^2)^{1/2},\ y_2 = 0,\ z_2 = z_1;$$

$$\mathrm{v}_{2x} = \mathrm{v}_x\cos\varphi + \mathrm{v}_y\sin\varphi,\ \mathrm{v}_{2y} = -\mathrm{v}_x\sin\varphi + \mathrm{v}_y\cos\varphi,\ \mathrm{v}_{2z} = \mathrm{v}_z,$$

где $\sin\varphi = y_1/(x_1^2 + y_1^2)^{1/2}$, $\cos\varphi = x_1/(x_1^2 + y_1^2)^{1/2}$.

Таким образом, новыми пространственными координатами и компонентами скоростей частицы после свободного пробега в течение времени Δt становятся

$$r = x = x_2,\ y = 0,\ z = z_2,$$

$$\mathrm{v}_x = \mathrm{v}_{2x},\ \mathrm{v}_y = \mathrm{v}_{2y},\ \mathrm{v}_z = \mathrm{v}_{2z}.$$

Существенно, что компоненты скоростей частиц v_x и v_y формально меняются, хотя их движение является равномерным и прямолинейным (таким образом, учитываются эффекты орбитального движения в цилиндрической геометрии разлета).

Вероятность столкновения частиц пара (атомов) и газа описывается зависимостью:

$$P_{\text{фг}} = 1 - \exp(-N_{\text{г}}\sigma_{\text{фг}}\Delta s).$$

Здесь $\sigma_{\text{фг}}$ – сечение упругого столкновения;

$N_{\text{г}}$ – плотность инертного газа;

$\Delta s = \mathrm{v}\Delta t$ – путь, пройденный атомом пара за время Δt, индексы "ф" и "г" обозначают пар в факеле и газ соответственно.

При описании столкновений использовалась модель молекул – *изменяемых твердых сфер* (ИТС, VHS – variable hard sphere) [7]. Модель ИТС описывает изотропное рассеяние с учетом кинетической энергии E сталкивающихся молекул. При этом сечение столкновения изменяется как

$$\sigma = \sigma_{ref}\left(\frac{E}{E_{ref}}\right)^{-w},$$

где σ_{ref} – сечение столкновений при некоторой заданной энергии E_{ref}. В расчетах использовали значение показателя $w = 0{,}24$.

Значение σ_{ref} определяли экспериментальным путем на основе измерения энергетической зависимости сечения рассеяния W и Se на атомах аргона.

Известно, что в результате упругого изотропного рассеяния молекулы A и B, имевшие до столкновения скорости v_A и v_B, приобретают скорости

$$v'_A = \frac{1}{m_A + m_B}(m_A v_A + m_B v_B + m_B |v_A - v_B| R),$$

$$v'_B = \frac{1}{m_A + m_B}(m_A v_A + m_B v_B - m_B |v_A - v_B| R),$$

где R – единичный вектор со случайным направлением.

Компоненты вектора рассчитываются следующим образом:

$$R_x = \sin\theta\cos\varphi,\ R_y = \sin\theta\sin\varphi,\ R_z = \cos\theta,$$

где углы θ и φ выбирают случайным образом из равномерных распределений на отрезках $[0, \pi]$ и $[0, 2\pi]$ соответственно.

Поскольку молекулы инертного газа считаются неподвижными, скорость атома пара после столкновения становится равной

$$v'_ф = \mu_{фг} v_ф + \mu_{гф} v_ф R,$$

где $\mu_{фг} = m_ф/(m_ф + m_г)$, $\mu_{гф} = m_г/(m_ф + m_г)$ – приведенные массы, а $v_ф = |v_ф|$.

В ходе выполнения программы выводили данные о пространственном распределении плотности испаренного вещества в лазерном факеле $N(r, z)$, потоках осаждаемого вещества на поверхность подложки, энергетическом $F(E)$ и угловом $F(\theta)$ распределениях осаждаемых атомов. При этом плотность определяли путем подсчета числа частиц в ячейках пространственной сетки, а потоки вещества и распределения атомов по энергиям и углам столкновений – путем подсчета удовлетворяющих определенным требованиям частиц, пересекающих заданный участок поверхности подложки на каждом временном шаге.

Экспериментальное исследование лазерно-инициированного потока частиц

Исследование скоростного спектра атомов и ионов в импульсном лазерно-инициированном потоке от мишени WSe_2 проводили путем осаждения этого потока на вращающийся диск в вакуумных условиях. Для этого на пути распространения потока частиц устанавливали пластину с щелью шириной 0,3 мм. За щелью располагали диск диаметром 20 см. Частота вращения диска составляла 140 $с^{-1}$. На диске крепили подложку для осаждения частиц. Электронно-механическая система синхронизации позволяла фиксировать время лазерного воздействия на мишень в зависимости от положения диска.

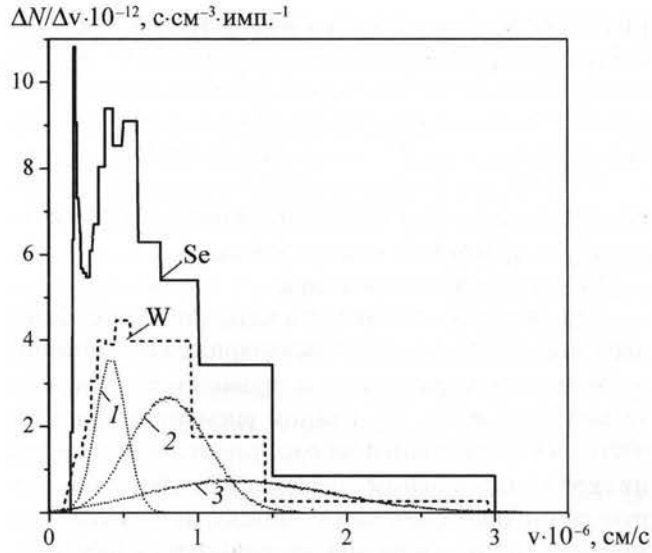


Рис. 1. Экспериментально измеренные скоростные распределения атомов W и Se в лазерно-инициированном импульсном потоке частиц от мишени WSe_2 и модельный скоростной спектр атомов W, содержащий низко- (*1*), средне- (*2*) и высокоскоростную (*3*) компоненты

В экспериментах по изучению разлета и осаждения лазерно-инициированного потока вещества излучение лазера направляли под углом 45° на мишень, изготовленную из прессованного порошка WSe_2. Луч сканировали на площади 5×5 мм². Использовали излучение лазера ИАГ:Nd^+ с длительностью светового импульса, равной 15 нс. Частота следования лазерных импульсов составляла 10 Гц, энергия излучения в импульсе – 100 мДж. Плотность энергии в пятне фокусировки составляла примерно 20 Дж/см². Осаждение проводили в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Па и в атмосфере аргона при давлениях от 1 до 10 Па на кремниевые подложки, установленные на расстоянии 5 см от мишени.

Химический состав пленок, осажденных на вращающийся диск и стационарные подложки, исследовали методом *обратного резерфордовского рассеяния ионов* гелия (ОРРИ). Диаметр анализирующего пучка ионов не превышал 0,3 мм. Расстояние между токами ОРРИ-измерения составляло примерно 1 мм. Энергия анализирующего пучка ионов равнялась 2 МэВ.

Для исследования ионной компоненты лазерно-инициированного потока частиц от мишени WSe_2 проводили измерение ионных сигналов. Детекторы ионов устанавливали в зоне осаждения покрытия. Анализ ионных сигналов (времяпролетных спектров) проводили по методике [8].

На рис. 1 представлены результаты математической обработки спектров ОРРИ, которые были измерены в различных точках пленки WSe_x, образовавшейся при осаждении лазерно-инициированного потока частиц

на вращающийся диск. Высокоскоростную границу распределения определяли по времяпролетным спектрам ионной компоненты лазерно-инициированного потока частиц. Экспериментально полученные данные позволяли сделать важные оценочные расчеты скоростного распределения частиц в лазерно-инициированном потоке, использованном для формирования тонкопленочных покрытий WSe_x.

Следует отметить, что представленное на рис. 1 распределение не позволяет достаточно точно определить скоростной спектр атомов и ионов по причине относительно низкого скоростного разрешения, обусловленного размерами анализирующего пучка ионов гелия. Также необходимо учесть, что при осаждении могут прилипать не все падающие частицы. Возможно также распыление и десорбция осажденных атомов падающим потоком частиц. Эти процессы наиболее характерны для селена. По этой причине при анализе скоростного спектра атомов W и Se акцент сделан на результатах исследования вольфрама.

На рис. 1 показано разложение измеренного скоростного спектра атомов W на три возможные составляющие: высокоскоростные – ВСА ($T \approx 90$ эВ, $u = 1{,}2 \cdot 10^6$ см/с), среднескоростные – ССА ($T \approx 15$ эВ, $u = 0{,}7 \cdot 10^6$ см/с) и низкоскоростные атомы – НСА ($T \approx 4$ эВ, $u = 4{,}2 \cdot 10^5$ см/с). При прогнозировании скоростного спектра атомов селена предполагали, что энергетические характеристики потока атомов селена и вольфрама во многом совпадают. Из-за различия масс этих атомов для высоко-, средне- и низкоскоростных атомов Se выбраны следующие значения массовых скоростей $1{,}8 \cdot 10^6$, $1{,}1 \cdot 10^6$ и $6 \cdot 10^5$ см/с соответственно.

Следует отметить, что в потоке высоко- и среднескоростных частиц лазерного факела присутствовали одно- и двухзарядные ионы вольфрама и селена. Анализ времяпролетных сигналов этих ионов позволил сделать достаточно точный расчет параметров скоростного спектра, которые и учитывались в разложении, представленном на рис. 1.

ОРРИ-исследования тонкопленочных покрытий WSe_x на стационарных подложках показали, что свойства этих покрытий при варьировании условий осаждения во многом аналогичны свойствам покрытий $MoSe_x$, которые подробно рассмотрены в [5]. Образующийся при лазерном воздействии на мишень WSe_2 поток частиц осаждался на площади с характерным размером (диаметром зоны осаждения), равным 10 см.

Распределение толщины покрытия по поверхности подложки имело характерную колоколообразную форму. Максимум толщины располагался напротив пятна фокусировки лазерного пучка на мишени. В центре зоны осаждения относительное содержание селена было ниже, чем в мишени (Se/W ≈ 1,4). При повышении давления аргона концентрация селена возрастала, достигая стехиометрического значения (Se/W ≈ 2) при давлении около 2 Па. При дальнейшем повышении давления аргона до 6 Па значение Se/W слабо возрастало, достигая 2,2. Повышение давления аргона до 3 Па приводило к увеличению поверхностной плотности осажденных атомов селена, а количество осажденных атомов вольфрама практически не изменялось. Дальнейшее повышение давления газа вызывало снижение количества осажденных атомов вольфрама и селена.

Применение компьютерной модели для расчета параметров осаждаемого потока частиц и химического состава покрытий

Разработанную компьютерную модель использовали для анализа процессов прохождения через газ и осаждения на подложке диаметром 5 см потока частиц, образующихся при импульсном лазерном облучении мишени WSe_2. Рассмотрены особенности осаждения потоков частиц, обладающих высокими, средними и низкими скоростями разлета.

На рис. 2 приведены рассчитанные интегральные потоки на поверхность атомов вольфрама и селена (поверхностная плотность осаждаемых частиц) в случае разлета различных по энергетическим характеристикам потоков частиц от мишени WSe_2 в вакууме и в аргоне. Начальное максимальное значение концентрации частиц в факеле составляло $1 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$. Следует отметить, что расчетные потоки атомов W и Se на поверхность подложки не могут полностью соответствовать экспериментально измеренным распределениям, так как разработанная модель не учитывала вторичные процессы прилипания и распыления атомов. Однако модельные распределения позволяли оценить соотношение атомов вольфрама и селена в падающем на подложку потоке частиц в зависимости от условий осаждения, а также выявить особенности транспортных процессов для потоков из различающихся по массе и скоростным спектрам частиц.

Согласно расчетам рассеяние лазерно-инициированного потока атомов на молекулах газа должно было вызывать уменьшение соотношения падающих на поверхность подложки атомов Se и W. Степень снижения концентрации селена зависела от энергетических параметров потока частиц. При этом расчетное соотношение Se/W в центре зоны осаждения в вакууме могло отличаться от соотношения этих элементов в мишени WSe_2. Понижение температуры потока селена относительно температуры потока вольфрама вызывало повышение соотношения Se/W в центре

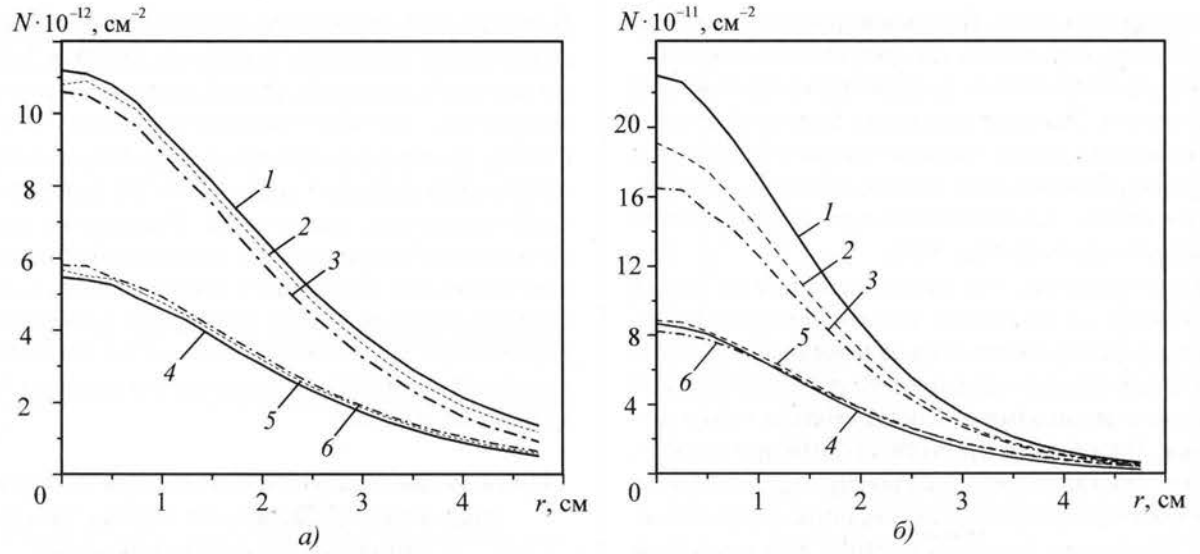


Рис. 2. Расчетные интегральные потоки *N* на поверхность *r* подложки высоко- (*а*) и среднескоростных (*б*) атомов селена (*1–3*) и вольфрама (*4–6*) при осаждении покрытия WSe_x в вакууме (*1*, *4*) и аргоне (*2*, *3*, *5*, *6*) при давлении 2 (*2*, *5*) и 5 Па (*3*, *6*)

зоны осаждения. На рис. 2 представлены результаты расчета для такого случая. Температура Se была ниже температуры вольфрама примерно на 15 %. При разлете и осаждении высокоскоростных частиц в вакууме соотношение Se и W примерно составляло 2,1.

При осаждении высокоскоростных частиц в аргоне при давлении 2 Па значение соотношения Se/W снижалось незначительно – примерно до 1,9...1,95, а при давлении 5 Па – до 1,85. При осаждении среднескоростных частиц в вакууме это соотношение составляло 2,5...2,6. При осаждении в аргоне при 2 Па соотношение уменьшалось до 2,15, а при 5 Па – до 2,01.

Расчеты для низкоскоростных частиц показали, что в вакууме значение Se/W составляло 2,1. В результате прохождения факела через газ аргон при 2 Па эта величина снижалась до 1,5, а при 5 Па – до 1,2. Уменьшение концентрации селена было обусловлено его рассеянием на большие углы и выходом из зоны осаждения на подложку. Различие в атомном весе между W и Se вызывало существенное изменение динамики разлета факела.

Если в вакууме при разлете от мишени атомы селена в целом опережали атомы вольфрама, то в газе атомы селена заметно отставали от вольфрама, а затем практически останавливались, "зависая" над подложкой. Сравнение результатов моделирования динамики низкоскоростной компоненты и экспериментального исследования осажденных покрытий позволило сделать вывод о том, что разработанная модель не вполне адекватно описывает транспортные процессы при движении достаточно медленных атомов от мишени до подложки в газе. Следовало учитывать механизм относительно медленной миграции таких атомов в коллективном потоке испаренных атомов и молекул среды, который может возникать при взаимодействии лазерно-испаренного потока частиц и газовой среды.

На рис. 3 и рис. 4 представлены результаты моделирования энергетических и угловых распределений атомов W и Se с различными начальными характеристиками потоков при осаждении покрытия WSe_x в вакууме и в среде аргона. Согласно расчетам после прохождения высоко- и среднескоростного потока частиц через газ при давлении 2 Па спектр несколько расширяется в низкоэнергетическую область.

При более высоком давлении, равном 5 Па, изменения в спектре становятся еще более выраженными. Атомы селена тормозятся аргоном в большей степени, чем атомы вольфрама. При этом они рассеиваются на большие углы и при осаждении на поверхность растущего покрытия подлетают к ней под различными углами. Если при осаждении в вакууме атомы падают преимущественно перпендикулярно поверхности (угол падения равен нулю), то при осаждении в аргоне при 5 Па угловая диаграмма атомов селена уширяется до 80°, а вольфрама – до 40°.

Согласно результатам моделирования высоко- и среднескоростные атомы селена и вольфрама достаточно эффективно проходили через аргон при давлениях газа до 5 Па. Однако энергетический спектр частиц заметно изменялся. Этот факт учитывали при анализе "самораспыления" поверхности, оказывающего существенное влияние на содержание селена в покрытии. Для расчетов коэффициентов распыления и их зависимости от энергии частиц использовали

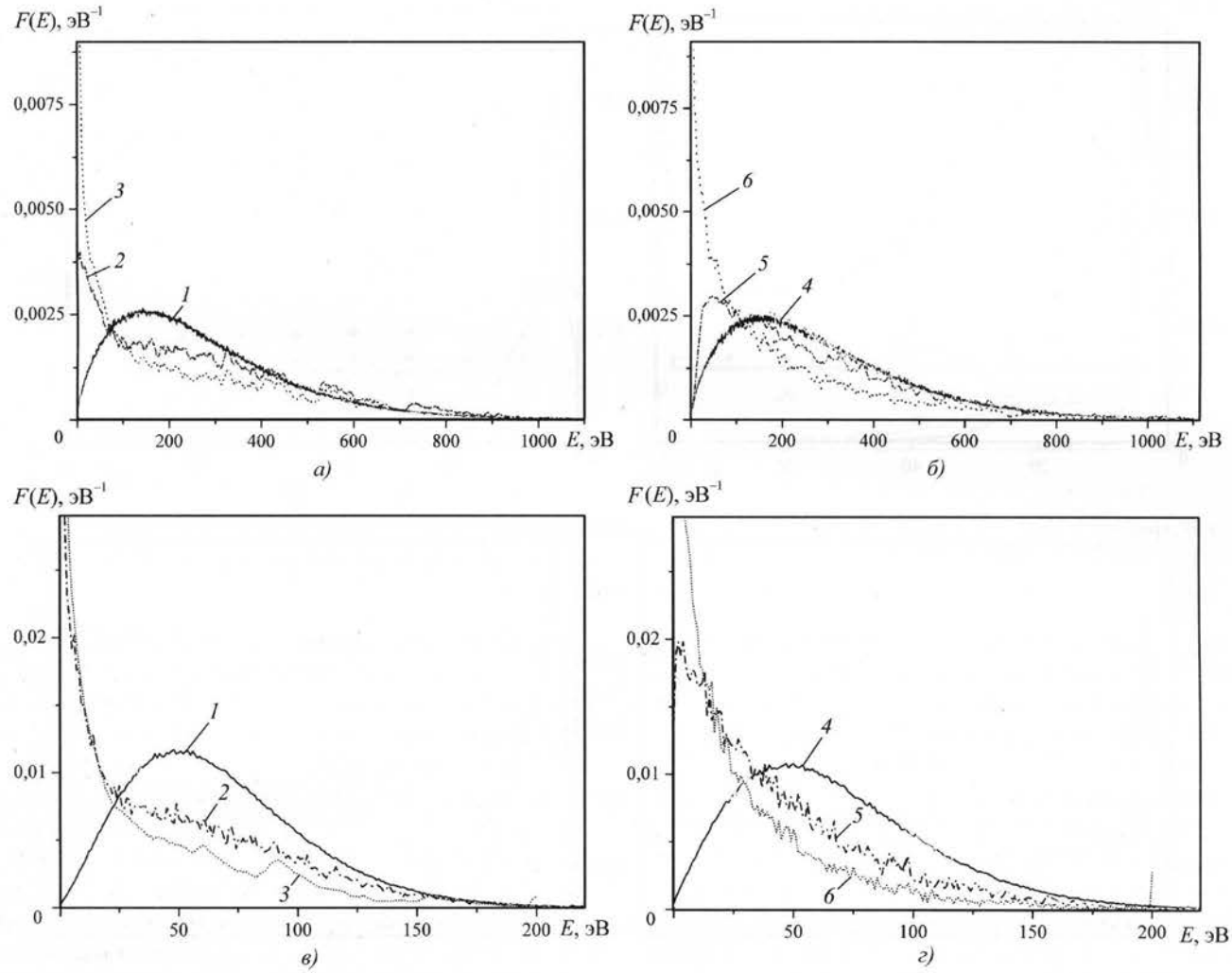


Рис. 3. Расчетные энергетические спектры *F*(*E*) высоко- (*а*) и среднескоростных (*б*) атомов селена и вольфрама при осаждении покрытий WSe_x в вакууме и аргоне при давлении 2 и 5 Па:
1–6 – см. рис. 2

программу SRIM [9]. Результаты расчетов распыленных атомов существенно зависели от энергии их связи в объеме покрытия и на поверхности. Было сделано предположение, что в приповерхностных слоях осаждаемого покрытия энергия связи атомов металла и селена различаются. Для атомов металла характерна металлическая связь, что в случае W–W связи составляет 8 эВ. Энергия связи атомов селена Se–Se существенно меньше (около 2 эВ).

На рис. 5 представлены расчетные зависимости коэффициентов распыления селена и вольфрама при бомбардировке покрытия WSe_2 ионами селена и вольфрама с различной энергией. Видно, что коэффициент распыления селена возрастает более чем на порядок при повышении энергии падающих ионов от 10 до 1000 эВ. Наибольшие потери селена могут быть обусловлены бомбардировкой ионами селена. Коэффициенты распыления вольфрама не столь сильно возрастали при повышении энергии падающих ионов. Расчеты зависимости коэффициентов распыления от угла падения ионов показали (рис. 6), что такая зависимость становится ярко выраженной при повышении энергии ионов до 500 эВ (для W^+) или 1000 эВ (для Se^+). Концентрация таких ионов в лазерном факеле WSe_x оказалась невысокой, поэтому изменение углов падения частиц после прохождения через газ не учитывали при анализе распылительных процессов.

В разработанной модели осаждаемое покрытие WSe_x распылялось высокоскоростными и среднескоростными атомами, входящими в состав лазерного факела. Энергетические спектры падающих частиц *F*(*E*) определяли компьютерным моделированием. Отношение атомных концентраций селена и

Рис. 4. Расчетные угловые распределения $F(\theta)$ высоко- (*а*) и среднескоростных (*б*) атомов селена (*а*, *в*) и вольфрама (*б*, *г*) при осаждении покрытий WSe_x в аргоне при давлении 2 (*1*) и 5 (*2*) Па

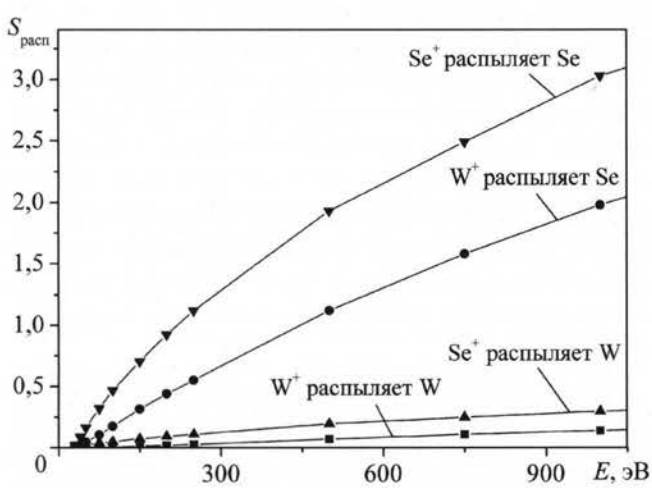


Рис. 5. Расчетные значения коэффициентов распыления $S_{расп}$ элементов покрытия WSe_2 при ионной бомбардировке

вольфрама в осажденном покрытии WSe_x рассчитывали по формуле:

$$Se/W = (C_{Se} - P_{Se})/(C_W - P_W),$$

где C_{Se} и C_W – число атомов селена и вольфрама в потоке осаждающегося вещества;

P_{Se} и P_W – потери селена и вольфрама за счет "самораспыления" падающим потоком высоко- и среднескоростных атомов. Значения P_{Se} находили по формуле:

$$P_{Se} = \sum_i C_i \int S^i_{расп}(E) F_i(E) dE,$$

где C_i – концентрация высоко- и среднескоростных атомов Se и W в осаждаемом потоке частиц;

$S^i_{расп}(E)$ – энергетическая зависимость коэффициентов распыления селена падающими атомами Se и W;

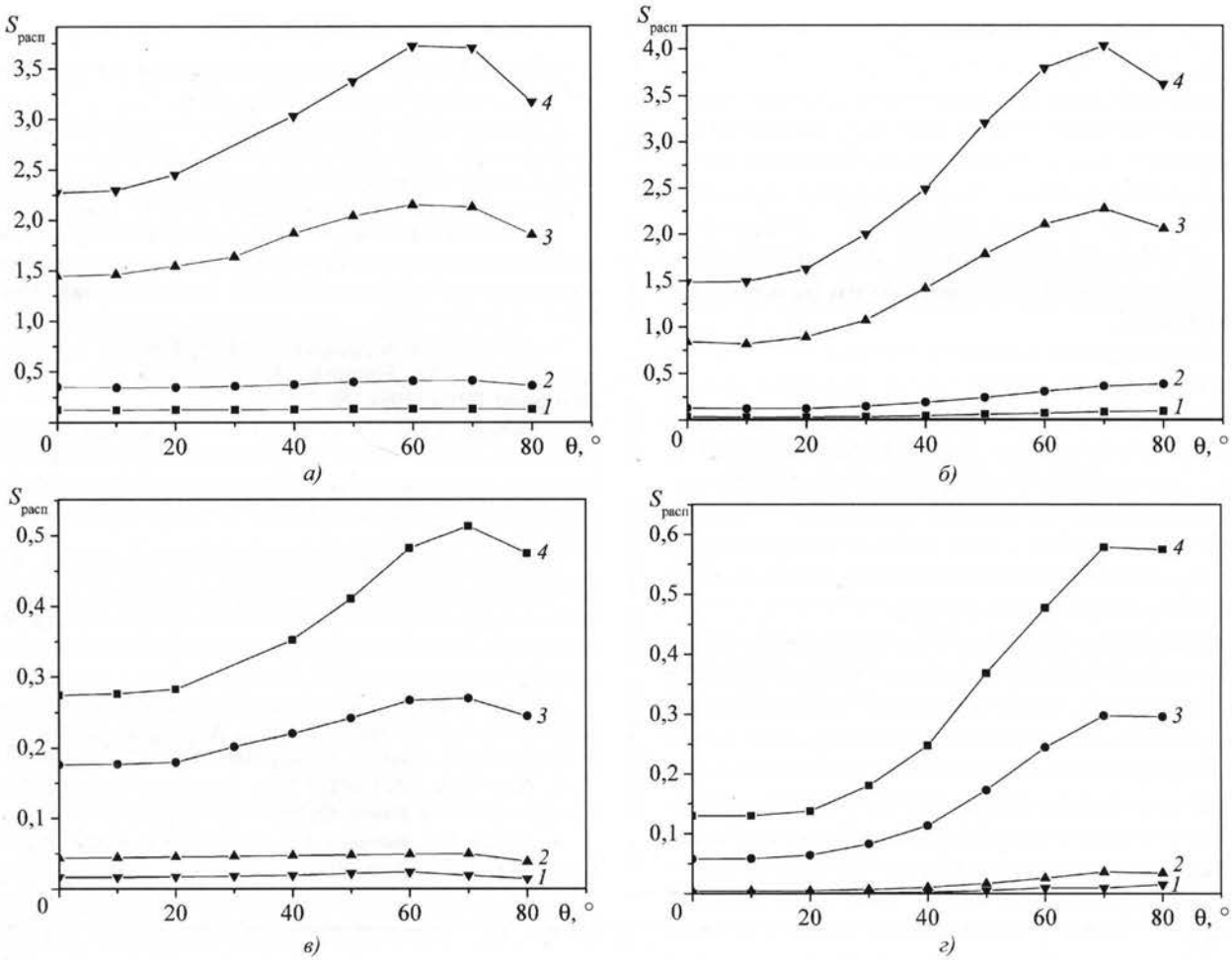


Рис. 6. Расчетные зависимости коэффициентов распыления $S_{расп}$ атомов Se (*а*, *б*) и W (*в*, *г*) от угла падения θ ионов Se (*а*, *в*) и W (*б*, *г*) при значениях энергии:
1 – 50 эВ; *2* – 100 эВ; *3* – 500 эВ; *4* – 1000 эВ

$F_i(E)$ – энергетический спектр осаждаемых высоко- и среднескоростных атомов Se и W. Аналогичным образом находили потери вольфрама от "самораспыления" покрытия падающими атомами W и Se.

Число высоко- и среднескоростных атомов в лазерно-инициированном потоке частиц определяли по результатам экспериментального исследования скоростного спектра частиц: $C_{Se(CCA)} = 4{,}8\cdot10^{12}$ см$^{-2}$·имп$^{-1}$, $C_{Se(BCA)} = 2{,}4\cdot10^{12}$ см$^{-2}$·имп$^{-1}$, $C_{W(CCA)} = 2{,}3\cdot10^{12}$ см$^{-2}$·имп$^{-1}$, $C_{W(BCA)} = 1{,}1\cdot10^{12}$ см$^{-2}$·имп$^{-1}$. При этом предполагали, что низкоскоростные частицы проходили через газ без существенных потерь и не вызывали распыления покрытия. Количество низкоскоростных атомов составляло $C_{Se} = 4{,}7\cdot10^{12}$ см$^{-2}$·имп$^{-1}$, $C_W = 1{,}4\cdot10^{12}$ см$^{-2}$·имп$^{-1}$.

Для проведения расчетов химического состава покрытий WSe_x, формируемых в центральной зоне осаждения лазерного факела, предполагали, что в этой зоне поток атомов селена несколько превышает поток вольфрама. Соотношение Se/W в падающем потоке частиц оценивали величиной, примерно равной 2,5. Выбор такой величины обоснован тем, что концентрация селена в мишенях диселенида вольфрама превышала стехиометрическую. Также учитывали результаты моделирования разлета лазерного факела, которые предсказывали возможность обогащения центральной зоны селеном за счет различия параметров максвелловского распределения скоростей атомов селена и вольфрама. Расчет химического состава покрытий WSe_x, проведенный в рамках описанной физической модели, показал, что снижение энергии падающих частиц после прохождения газа должно вызывать повышение значения Se/W от 1,6 (в вакууме) до 1,9 (при давлении аргона 2 Па) и до 2,1 (при давлении 5 Па). Результаты модельных расчетов хорошо совпадали с результатами экспериментальных исследований химического состава осажденных покрытий WSe_x.

Выводы

1. Компьютерное моделирование разлета лазерно-инициированного потока атомов от бинарной мишени в инертном газе, учитывающее процессы столкновения атомов потока с молекулами газа, позволяет проводить расчет важных параметров – энергетических и угловых спектров атомов, осаждающихся из высокоэнергетической компоненты импульсного лазерного факела.

2. Для проведения достаточно точных расчетов динамики осаждаемого потока частиц требуется знание начальных параметров эрозионного факела, образующегося при импульсном лазерном воздействии на мишень. Эти параметры могут быть установлены экспериментальными методами: осаждением тонких слоев на вращающийся диск и (или) измерением и математической обработкой времяпролетных спектров ионной компоненты факела.

3. Применение рассчитанных параметров осаждаемого потока частиц позволяет прогнозировать влияние процессов "самораспыления" на формирование химического состава бинарных покрытий, а также проводить компьютерное моделирование роста покрытий с известной угловой диаграммой осаждающихся атомов при варьировании давления газа в камере для нанесения покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Pulsed** laser deposition of thin films / ed. by D.B. Chrisey and G.K. Hubler. New York: Wiley, 1994.
2. **Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Смирнов А.Л.** Особенности разлета эрозионного факела и формирование пленок MoS_x при импульсном лазерном осаждении в буферном газе // Перспективные материалы. 2001. № 1. С. 82–86.
3. **Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I., Smurov I.** Ion-assisted deposition of MoS_x films from laser-generated plume under pulsed electric field // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. No. 2. P. 1449–1457.
4. **Pulsed** laser deposition of MoS_x films in a buffer gas atmosphere / V.Yu. Fominski, A.M. Markeev, V.N. Nevolin // Thin Solid Films. 1994. № 248. P. 240–246.
5. **Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Лаврухин Д.В., Петржик М.И.** Особенности импульсного лазерного осаждения антифрикционных тонкопленочных покрытий $MoSe_x$ в инертном газе // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 7. С. 20–26.
6. **Гнедовец А.Г., Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Мацнев Н.П.** Компьютерное моделирование роста тонкопленочных покрытий при импульсном лазерном осаждении при разных давлениях инертного газа // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 9. С. 3–9.
7. **Time-of-flight** profile of multiply-charged ion currents produced by a pulsed laser / J. Krasa, A. Lorusso, D. Doria et al. // Plasma Phys. Control. Fusion 2005. Vol. 47. P. 1339–1349.
8. **Bird G.A.** Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Oxford: Clarendon Press, 1994.
9. **Ziegler J.F., Biersack J.P.** Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon, 1985.

УДК 621.373.826:621.75.5

А.В. Бровер *(Донской ГТУ)*

Особенности лазерной упрочняющей обработки деталей машин и инструмента

Экспериментально обоснованы оптимальные схемы лазерного поверхностного упрочнения деталей машин и инструмента различного технологического назначения. Произведен анализ режимов облучения с учетом необходимой шероховатости поверхности, обеспечивающей равномерный и минимальный износ в парах трения. Рассмотрены структурные особенности упрочненных поверхностных слоев, обработанных с различным коэффициентом перекрытия пятен лазерного облучения.

Optimum schemes of laser superficial strengthening of details of machines and the tool of various technological purpose are experimentally proved. The analysis of modes of an irradiation in view of a necessary roughness of the surface providing uniform and minimal deterioration in pairs of friction is made. Structural features of the strengthened superficial layers processed with various factor of overlapping of spots of a laser irradiation are considered.

Введение

Промышленное внедрение лазерной упрочняющей обработки требует проведения большого комплекса подготовительных работ: определение номенклатуры изделий, деталей, инструмента и поверхностей, упрочнение которых целесообразно; выбор наиболее эффективного, экономически оптимального метода и режимов упрочнения, их экспериментальная проверка в лабораторных условиях; подготовка материальной базы, производственных помещений и коммуникаций; накопление основных и вспомогательных материалов и т.п. Однако главенствующую роль в этом ряду играет выбор схем лазерного облучения рабочей части деталей машин и инструмента.

Особенностью лазерной обработки является локальность теплового воздействия, в силу чего эффективность ее применения определяется правильностью выбора схемы облучения. Основным критерием при этом служит информация о распределении температур и напряжений в рабочей части инструмента и деталей машин, а также о характере износа и разрушения данного изделия в процессе эксплуатации, поскольку подвергать облучению и закалке следует только те участки, которые при эксплуатации наиболее интенсивно изнашиваются за счет истирания или смятия [1]. Если же инструмент или детали машин выходят из строя из-за общего хрупкого разрушения или макровыкрашивания металла рабочей кромки, то применение лазерной термообработки нецелесообразно. В этом случае необходимо повысить сопротивляемость стали хрупкому разрушению за счет корректирования режима объемного термоупрочнения или подобрать более подходящий по химическому составу и структуре материал с тем, чтобы изделия в процессе эксплуатации изнашивались, а не разрушались. Тогда появляются условия для эффективного использования лазерной обработки [2–4].

Методики проведения исследований

Материалами для исследований послужили металлообрабатывающий инструмент (резцы, фрезы, сверла, пуансоны, матрицы и др.) из сталей У10А, ХВГ, Х12М, Х12Ф1, 4Х5В2ФС, Р18, Р6М5. Инструмент перед упрочнением проходил полный цикл механической и объемной термической обработки согласно требованиям ТУ чертежа. Упрочняемая поверхность не имела следов коррозии, окалины, прижогов, трещин, забоин, шероховатость ее не должна превышать $Ra \approx 0{,}63$ мкм. При необходимости обезжиривание достигается использованием этилового спирта, уайт-спирита, ацетона, четыреххлористого углерода и др.

Импульсную лазерную поверхностную обработку осуществляли на технологических установках Квант-16, Квант-18 при изменении плотности мощности излучения в пределах 80...150 МВт/м^2. Степень дефокусировки луча 3...6 мм и длительность излучения $(3...6)\cdot 10^{-3}$ с позволили варьировать плотность мощности излучения в широких пределах.

Поверхностной обработке подвергали не менее семи образцов размерами 10×10×15 мм для каждого варианта упрочнения. При измерениях различных величин определяли их средние значения, среднеквадратические отклонения и доверительные интервалы при уровне надежности $P = 0{,}95$ (критерий Стьюдента составлял 2,447). Просмотр микроструктур проводили на поперечных и продольных шлифах на микроскопах МИМ-7 и Neophot-21.

Измерения микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 0,49 Н. При этом придерживались стандартных правил размещения отпечатков, согласно которым минимально допустимое расстояние между центрами соседних отпечатков составляло 30 мкм, от центра отпечатка до края образца – 20 мкм.

Измерение шероховатости поверхности упрочненных слоев проводили с использованием профилографа-профилометра модели 201 при нагрузке на колодку 0,5 Н.

Обсуждение результатов

Упрочняющая лазерная обработка должна проводится по контуру рабочей кромки инструмента или детали машин в местах их максимального изнашивания. Однако общие рекомендации по выбору схемы облучения конкретного инструмента или детали следует всегда дорабатывать с учетом эксплуатационных условий, технического состояния оборудования, схемы нагружения инструмента или детали, их конструкции и качества, марки стали и твердости обрабатываемого или контактирующего в паре трения изделия.

При анализе условий работы отрезных резцов было установлено, что превалирующей причиной выхода их из строя является чрезмерный износ по задней грани. Поэтому из всех возможных и опробованных в условиях производства схем облучения наиболее эффективной оказалась схема закалки только задней грани. Дисковые резцы с фасонным профилем рабочей кромки также в основном изнашиваются по задней грани, однако наиболее интенсивно – в местах изменения профиля. В этом случае оптимальной является схема дифференцированной закалки. Максимально изнашивающиеся участки задней грани облучали при высоком значении энергии для создания дополнительного резерва твердости и более равномерного изнашивания всей рабочей кромки в последующем.

Эксперименты, проведенные в процессе эксплуатации лазерно-облученных прошивных пуансонов показали, что обработку следует проводить по боковой поверхности к торцу, воспроизводя профиль рабочей кромки (круг, квадрат, прямоугольник).

Более сложно обстоит вопрос с выбором схемы облучения при упрочнении многолезвийного режущего инструмента типа фрез, сверл, разверток и др. Во-первых, этот инструмент выходит из строя не только по причине износа, но и за счет хрупкого микровыкрашивания или излома в целом, во-вторых, к этому виду инструмента предъявляются повышенные требования по сохранению размеров, геометрии и качества поверхности режущей кромки. Традиционные схемы лазерного упрочнения по задним гра-

ням этого вида инструмента оказываются неэффективными или вообще нецелесообразными.

Например, лазерную закалку изготовленных по окончательному диаметру сверл целесообразнее осуществлять по передней грани режущей спирали (ленточки), поскольку при обработке задней грани может измениться размер и потребоваться финишная доводка. Особое внимание при оптимизации схемы облучения сверл следует уделять участку максимального износа в месте сопряжения спирали и передней грани. При облучении фрез по передней грани обработку можно вести в режиме поверхностного подплавления с последующим восстановлением остроты режущей кромки финишной доводкой по задней грани. Упрочнение пуансонов и матриц штампов следует проводить перед сборкой по боковым граням на длине рабочей кромки с учетом последующих перешлифовок в процессе эксплуатации штампа.

К перечисленным условиям необходимо добавить важность лазерного облучения в технологическом цикле изготовления и восстановления инструмента. Например, если после облучения возможна доводка какого-либо элемента для выполнения размера или создания заданного качества поверхности, выбранная схема облучения должна этот вопрос учитывать. Кроме того, определенную роль в выборе схемы упрочнения играет тип обрабатываемого материала и требования к качеству обработанной поверхности.

С повышением плотности мощности лазерного излучения происходит увеличение толщины закаленного слоя. Однако эта закономерность действует лишь до момента оплавления поверхности. С появлением на облученном участке кратеров толщина упрочненного слоя если и увеличивается, то обязательно с нарушением равномерности ее распределения по пятну обработки. Это явление может выступать в качестве ограничивающего фактора при назначении режима лазерной закалки. Другим важным фактором, определяющим качество обработки, является неопределенность в равенстве посылаемой на поверхность энергии и энергии, которая поглощена этой поверхностью. Поскольку универсальных номограмм для учета поглощающих характеристик различных поверхностей не построено, приходится эмпирически, по результатам упрочнения, подбирать корреляционные связи между лабораторным экспериментом и облучением в реальных производственных условиях. Причем на уровень данных связей влияют не только физическое и химическое состояния облучаемой поверхности, но и технические особенности лазерной аппаратуры, погрешности контрольно-измерительных приборов.

Выбор критической энергии лазерного излучения при обработке с разным диаметром пятна закалки проводят следующим образом. При фиксированном диаметре пятна закалки выполняют импульсную лазерную термообработку поверхности исследуемых образцов при различной энергии лазерного излучения. Та энергия, превышение которой приводит к нарушению шероховатости поверхности, считается критической.

Для достижения надежности результатов упрочнения, как правило, необходимо корректировать типовые режимы облучения применительно к конкретному изделию и энергетическим характеристикам конкретной лазерной установки. Одинаковый по типу и размерам инструмент из стали одной и той же марки, но изготовленный и прошедший объемную термообработку на разных предприятиях, имеет различную поглощательную способность. Поэтому при обработке с одним уровнем энергии эффект лазерной закалки будет различным. Для стабилизации коэффициента поглощения и выравнивания эффектов необходимо применять предварительное химическое травление поверхности или покрытие ее тонким слоем какого-либо вещества. Стабилизация поглощения не избавляет от необходимости привязывать назначаемые режимы облучения к используемой лазерной установке. Как известно, устройство технологических установок таково, что управление энергией излучения осуществляется изменением напряжения накачки. Эта зависимость определяется качеством юстировки зеркал и кондиционностью оптических элементов, поэтому у разных установок она неодинакова. Более того, по мере разъюстировки оптического блока и накопления дефектов в оптических элементах энергия излучения может резко снижаться. Следовательно, контрольным параметром служит не устанавливаемая на лазерной установке величина (напряжение накачки), а измеряемая с помощью дополнительного прибора характеристика (энергия излучения).

При разработке технологических режимов упрочнения сталей и сплавов предпочтительно выбирать следующие характеристики лазерного излучения: средняя за импульс плотность мощности излучения; длительность импульса; дефокусировка лазерного пучка, т.е. смещение облучаемой поверхности на определенное расстояние от фокальной плоскости объектива оптической системы лазера; коэффициент перекрытия пятен дискретного лазерного упрочнения – степень перекрытия пятен в ряду (рис. 1).

Упрочненная зона при линейной контурно-лучевой обработке представляет собой характерную "чешуйчатую" макроструктуру (рис. 2, *а*). Такая форма зоны нагрева объясняется тем, что при воздействии каждого последующего лазерного импульса часть упрочненной зоны, полученной от действия предыдущего импульса, подвергается новому нагреву.

В той части пятна, где температура повторного нагрева не превышала точку Ac_1, происходит скорост-

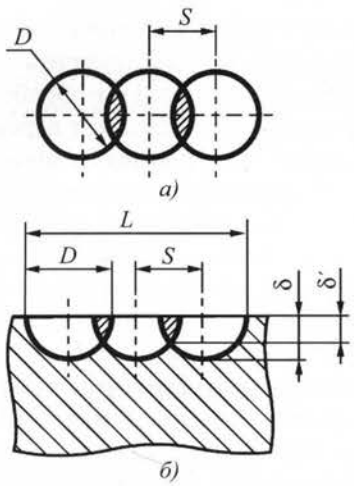


Рис. 1. Схема расположения облученных зон в плане (*а*) и в продольном сечении (*б*) при линейной схеме упрочнения

ной отпуск ранее возникшей аустенитно-мартенситной структуры с образованием участков металла с повышенной травимостью и пониженными значениями твердости. Подтверждением сказанному служат результаты металлографического (рис. 2, *б*) и дюрометрического (рис. 3) исследований поперечных микрошлифов на образцах из стали Р6М5.

Выбор степени перекрытия пятен облучения для различных условий изнашивания проводили с учетом зависимости размеров закаленной и отпущенной зон от коэффициента перекрытия, а также в соответствии с положениями, вытекающими из теоретической трактовки правила Шарпи. При этом следует учитывать, что увеличению износостойкости в условиях граничного трения способствует достижение при лазерной обработке неоднородного структурного состояния как обширных поверхностей, так и отдельно взятого пятна, что связано с образованием при изнашивании рельефа, повышающего маслоемкость сопряжений при несовершенном смазывании.

Напротив, максимальная износостойкость в условиях трения без смазки наблюдается при возможно большей степени упрочнения материала, относительной однородности и дисперсности структурных составляющих упрочненного слоя. В этом случае рекомендуется лазерная закалка при частичном наложении пятен облучения.

Установлено, что для получения достаточных размеров участков упрочненного металла облучение следует вести при коэффициентах перекрытия, превышающих 0,2. От выбора значения коэффициента перекрытия зависят равномерность упрочненного слоя по толщине и производительность процесса линейного лазерного облучения. Металлографический анализ упрочненных с разными коэффициентами перекрытия участков показал, что наибольшая равномерность слоя по толщине достигается при коэффициенте перекрытия пятен 0,4...0,5.

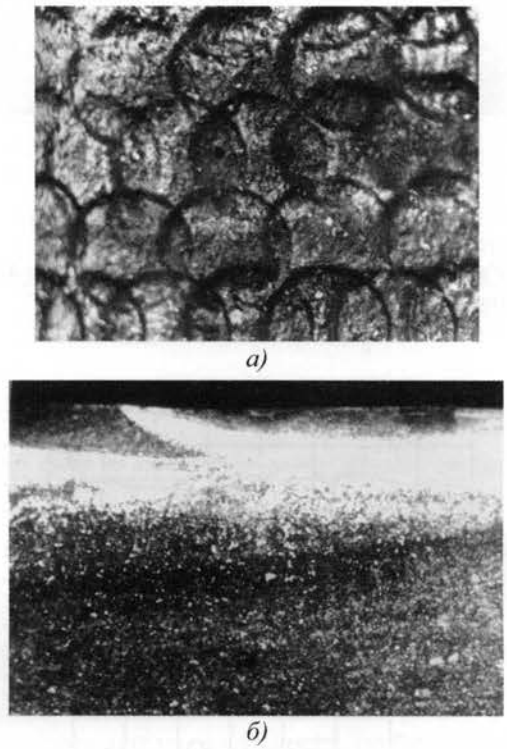


Рис. 2. Внешний вид (×10) упрочненной поверхности (*а*) и строение (×300) зоны перекрытия пятен лазерного облучения (*б*) на стали Р6М5

Кроме того, при назначении технологических режимов упрочнения необходимо учитывать определенную закономерность изменения толщины упрочненного слоя при варьировании плотности мощности лазерного облучения. Очевидно, что повышение удельной мощности обработки приведет к увеличению глубины зоны упрочнения. Однако при достижении плотности мощности лазерного воздействия $q = 150$ МВт/м^2 и выше в структуре поверхностных слоев появляются участки оплавления, которые имеют пониженную твердость, что вносит отрицательный вклад в интегральную характеристику твердости упрочненной зоны.

Возвращаясь к трибологическому вопросу, следует отметить, что одной из особенностей работы пар трения является неравномерность их изнашивания по поверхности контакта сопряженных деталей или детали и инструмента, которая вызывается неравномерностью рабочих давлений и скоростей скольжения, многократными смещениями контактирующих поверхностей друг относительно друга, повторными приложениями нагрузки. Это приводит к дополнительным пластическим деформациям, к контактному усталостному разрушению неровностей сопряженных поверхностей и вызывает быструю потерю работоспособности.

В связи с этим перспективной является лазерная обработка, с помощью которой осуществляется соз-

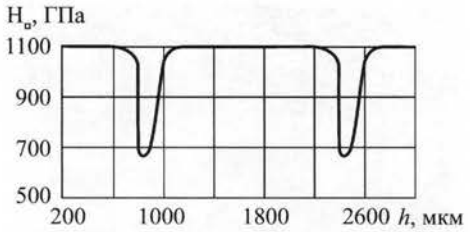


Рис. 3. Распределение микротвердости $H_{\square}$ по ширине *h* упрочненной зоны

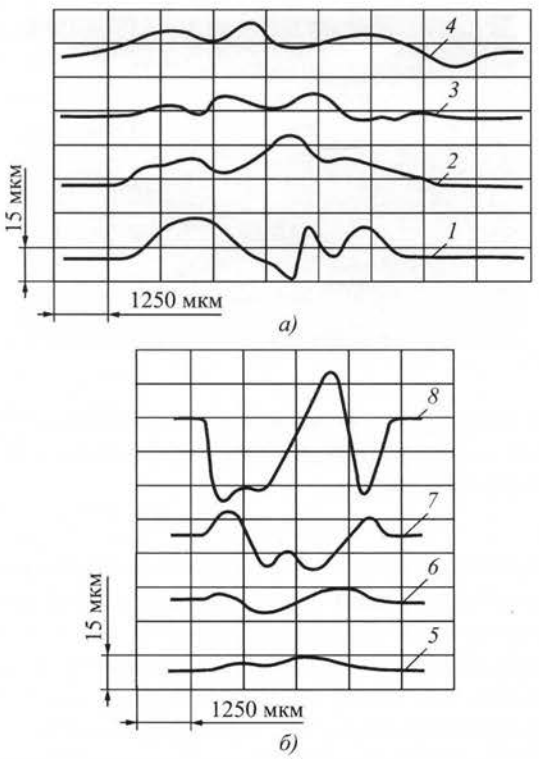


Рис. 4. Профилограммы упрочненных поверхностей (в пределах одного лазерного пятна) в зависимости от коэффициента перекрытия пятен $k_п$ (*а*) и плотности мощности *q* лазерного излучения (*б*):
1 – $k_п$ = 0,7; *2* – $k_п$ = 0,5; *3* – $k_п$ = 0,25; *4* – $k_п$ = 0,15; *5* – *q* = = 50 МВт/м^2; *6* – *q* = 80 МВт/м^2; *7* – *q* = 100 МВт/м^2; *8* – *q* = 150 МВт/м^2

дание закономерно изменяющегося состояния поверхностных слоев сопряженных изделий с целью обеспечить равномерный и минимальный износ по всей поверхности контакта на основе экспериментального и теоретического определения закономерностей изнашивания.

Технологически это обеспечивается лазерной обработкой с изменяющимися режимами в процессе упрочнения вдоль поверхности контакта и позволяет сохранять первоначальную геометрическую форму, определяющую работоспособность инструмента, повысить эксплуатационные свойства [5, 6]. Для каждого конкретного инструмента и детали выбирают определенный режим обработки, обеспечивающий требуемый коэффициент перекрытия пятен, расфокусировку луча, плотности мощности излучения и т.п.

Изменением режимов облучения можно добиться получения требуемой микрогеометрии облученной поверхности, т.е. проводить лазерную закалку без нарушения исходной микрогеометрии либо с заданной степенью нарушения за счет локального оплавления поверхности (рис. 4). Последний вариант применим для получения равномерного рельефа рабочих поверхностей деталей машин и инструмента, выполняющего роль масляных карманов и снижающих коэффициенты трения трибосистем.

Вывод

Описанные особенности технологических принципов лазерной упрочняющей обработки позволяют не только прогнозировать, но и целенаправленно формировать необходимые эксплуатационные характеристики поверхностных слоев деталей машин и металлообрабатывающего инструмента – оптимальное структурное состояние зоны упрочнения, а также необходимую микрогеометрию поверхности. Производственные испытания опытных партий инструмента и технологической оснастки различного функционального назначения показали, что лазерное упрочнение и легирование повышают их стойкость в 2...5 раз.

Литература

1. **Бровер А.В.** Структурные особенности процесса поверхностного упрочнения стали концентрированными потоками энергии // Материаловедение. 2005. № 9. С. 18–23.

2. **Григорьянц А.Г., Сафонов А.Н.** Методы поверхностной лазерной обработки. М.: Высшая школа, 1987. 187 с.

3. **Углов А.А.** Воздействие концентрированных потоков энергии на материалы // Материаловедение. 1997. № 5. С. 3–7.

4. **Бровер Г.И., Бровер А.В., Дьяченко Л.Д.** Комплекс технологических процессов лазерного и плазменного поверхностного упрочнения и микролегирования металлообрабатывающего инструмента и деталей машин в целях увеличения рабочего ресурса и надежности // Современные технологии упрочнения металла и нанесения покрытий: Сб. тр. науч.-практ. конф., Ростов-на-Дону, Мегацентр "Горизонт", 2005. С. 8–9.

5. **Великих В.С., Гончаренко В.П., Зверев А.Ф.** Влияние коэффициента перекрытия "пятен" закалки на остаточные напряжения после лазерной обработки // Металловедение и термическая обработка металлов. 1984. № 9. С. 23–24.

6. **Кремнев Л.С., Холоднов Е.В., Владимирова О.В.** Выбор сталей, подвергаемых лазерному упрочнению // Металловедение и термическая обработка металлов. 1987. № 9. С. 49–52.

И.Н. Погрелюк, О.В. Ткачук, В.Н. Федирко
(Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины, Львов)

Поверхностное упрочнение титановых сплавов при оксинитрировании

Исследовано влияние модифицирования кислородом нитридных слоев на поверхностное упрочнение титановых сплавов ПТ-7М и ВТ20. Показано, что максимальный эффект от оксинитрирования достигается в диапазоне давления кислородсодержащей среды 0,100...0,001 Па.

The influence of the nitride layers modification by oxygen on the surface strengthening of titanium alloys ПТ-7М and ВТ20 has been investigated. It has been shown that maximum effect from oxynitriding is reached in the range of oxygen-containing medium pressure 0,100...0,001 Pa.

Легкий, прочный и полностью биосовместимый титан является одним из немногих материалов, которые по своей природе отвечают требованиям вживления в человеческий организм. Еще более перспективным является использование в имплантологии титановых сплавов, соотношения прочности и массы которых значительно выше в сравнении с коррозионно-стойкой сталью. Чаще всего используют сплав Ti_4Al_6V (ВТ6, ВТ6с) [1–5]. Однако в последние годы наблюдается интерес и к другим кандидатным сплавам из-за наличия в них системы Ti–Al–V токсичного легирующего элемента – ванадия. В частности, перспективными являются титановые сплавы, легированные цирконием (ПТ-7М, ВТ20) [6–8].

Эффективность применения титановых сплавов как имплантатов в состоянии поставки значительно ниже, чем после дополнительной обработки (термической, термомеханической, химико-термической и др.) [7, 8]. Это связано с тем, что работая в условиях высоких контактных и знакопеременных нагрузок (имплантаты ортопедического назначения), в потоках биоактивных сред (скрепки, штифты, клапаны и т.п.), титановые сплавы нуждаются в улучшении таких физико-механических свойств, как износостойкость, коррозионная прочность, усталостная долговечность и др.

Повысить указанные характеристики позволяют способы поверхностного модифицирования титановых сплавов – оксидирование и азотирование в контролируемых газовых средах, обеспечивая формирование соответственно оксидных и нитридных слоев на поверхности титановых сплавов. Значительные перспективы имеют оксинитриды титана, которые, с одной стороны, наследуют большинство свойств от бинарных соединений (оксида и нитрида), а с другой – превышают их, в частности, по биохимическим свойствам (адгезия тромбоцитов, реакция свертываемости крови), а также твердости, износо- и коррозионной стойкости [9, 10].

Цель работы – исследовать эффект поверхностного упрочнения при оксинитрировании модифицированием нитридных слоев в разреженной кислородсодержащей атмосфере цирконийсодержащих титановых сплавов ПТ-7М и ВТ20.

Методика исследований

Исследовали образцы размерами 10×15×1 мм из сплавов ПТ-7М и ВТ20. Образцы предварительно полировали (Ra = 0,4 мкм), промывали в спирте и высушивали. Насыщение проводили при температурах 850 и 950 °С в молекулярном азоте при атмосферном давлении. Использовали технически чистый азот, который перед подачей в рабочий объем печи очищали от кислорода и влаги, пропуская через капсулу с силикагелем и нагретую выше температуры насыщения титановую стружку. Время изотермической выдержки при насыщении составляло 5 ч. Нагрев до температуры азотирования проводили в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па, а охлаждение от температуры азотирования до 500 °С – в разреженной кислородсодержащей среде (воздух) при разрежении (давлении) 0,001...10 Па. После этого камеру вакуумировали.

Микроструктуру образцов изучали на косых шлифах при помощи микроскопа Epiquant, оснащенного камерой и компьютерной приставкой для фиксации изображения в цифровом виде. Уровень и распреде-

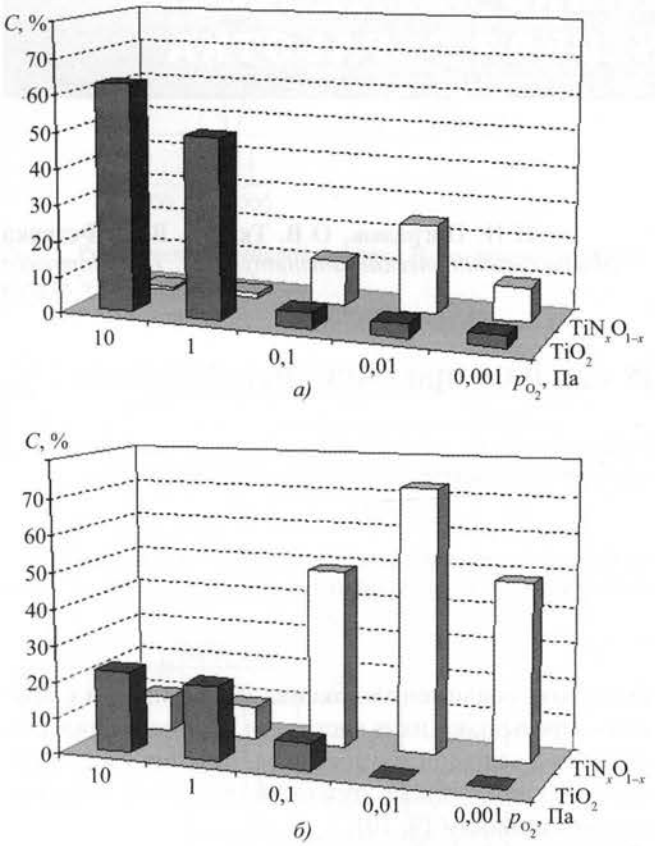


Рис. 1. Зависимость содержания *C* оксинитридной и оксидной фаз в поверхностных слоях титана от степени разрежения (давления *p*) модифицирующей кислородсодержащей среды при оксинитрировании при 850 (*а*) и 950 °С (*б*)

ление микротвердости по сечению приповерхностных слоев оценивали, измеряя микротвердость на приборе ПМТ-3М при нагрузке на индентор 0,49 Н.

Результаты исследований и их обсуждение

Оксинитрирование титановых сплавов проводили путем модифицирования кислородом азотированных слоев на стадии охлаждения процесса химико-термической обработки. Диапазон разрежения модифицирующей кислородсодержащей среды составлял 0,001...10 Па.

От степени разрежения кислорода зависит фазовый состав приповерхностных слоев титановых сплавов. Так, при давлении меньше 1 Па процесс фазообразования смещен в сторону оксинитрирования, о чем свидетельствует, согласно рентгеновскому фазовому анализу, большее содержание оксинитридных, чем оксидных, фаз на поверхности (рис. 1). При разрежении 1...10 Па на поверхности титановых сплавов преобладает оксид TiO_2 (рутил), т.е. в данном случае достаточно высокая интенсивность оксидообразования. При температуре азотирования 850 °С указанная зависимость более выражена для оксидной фазы (рис. 1, *а*), при 950 °С – для оксинитридной (рис. 1, *б*).

Об уменьшении активности окисления на поверхности образцов при увеличении степени разрежения кислородсодержащей среды от 10 до 0,001 Па свидетельствуют как рентгенографические исследования, так и визуальные наблюдения. При разрежении 10 Па поверхность образцов приобретает серо-голубой оттенок, свойственный оксидам титана. При увеличении разрежения в поверхностной окраске присутствует фиолетовый (сиреневый) оттенок. Именно такой оттенок сопровождал формирование оксинитридных фаз в процессе высокотемпературного окисления компактных беспористых образцов нитрида титана [11].

Рассмотрим влияние оксинитрирования на поверхностное упрочнение исследованных сплавов. Для сплава ПТ-7М эффект от оксинитрирования (увеличение поверхностной микротвердости относительно азотирования при идентичных параметрах обработки) наблюдали при давлениях модифицирующей среды меньше 1 Па, когда, согласно результатам рентгеновского фазового анализа, происходит активное оксинитридообразование на поверхности. Поверхностная микротвердость образцов увеличивается на 6...11 ГПа. С ростом степени разрежения поверхностная микротвердость возрастает (рис. 2, *а*). При разрежении 1...10 Па твердость поверхности после оксинитрирования немного выше твердости азотированной поверхности.

При увеличении температуры химико-термической обработки до 950 °С картина качественно изменяется. Во всем диапазоне разрежения кислородсодержащей модифицирующей среды проявляется эффект от оксинитрирования, хотя уровень поверхностного упрочнения относительно температуры 850 °С несколько ниже (рис. 2, *а, б*). Это объясняется тем, что сформированный при 850 °С нитрид содержит большое количество вакансий в неметаллической подрешетке, а нитрид, полученный при 950 °С, максимально приближен к стехиометрическому составу. Модификация кислородом поверхностного нитрида интенсифицируется, когда его состав ближе к нижней границе области гомогенности [12]. Поскольку зависимость твердости оксинитрида от состава по азоту (кислороду) носит экстремальный характер с максимумом в области эквиатомного состава [13, 14], то, очевидно, после оксинитрирования при 850 °С сформированный на поверхности оксинитрид более приближен к составу с высшим значением микротвердости.

Для сплава ВТ20 эффект от оксинитрирования после химико-термической обработки при температурах 850 и 950 °С аналогичен эффекту для сплава

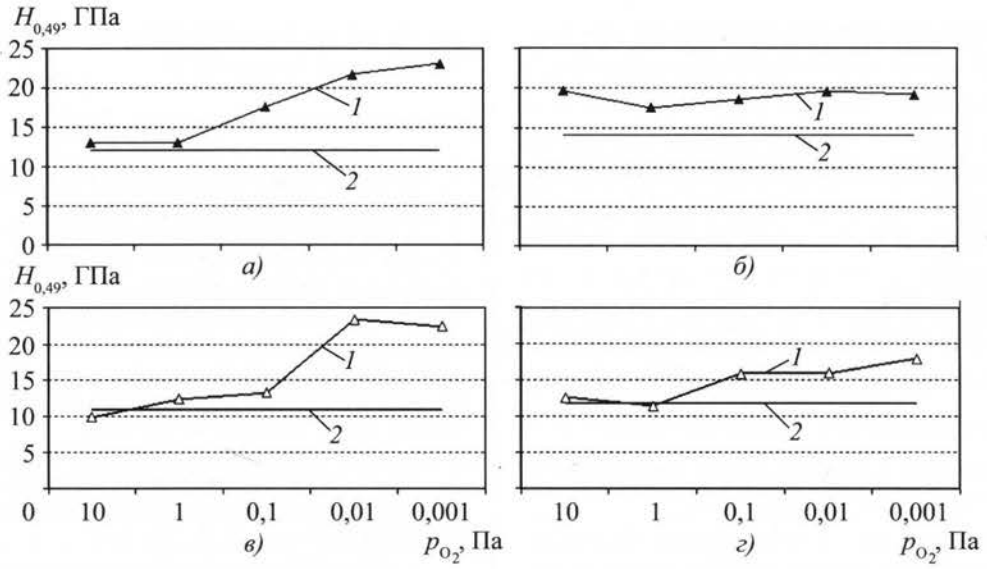


Рис. 2. Зависимость поверхностной микротвердости сплавов ПТ-7М (*а, б*) и ВТ20 (*в, г*) от степени разрежения кислородсодержащей среды после оксинитрирования при 850 (*а, в*) и 950 °С (*б, г*):
1 – после оксинитрирования; *2* – после азотирования при аналогичных температурно-временных параметрах

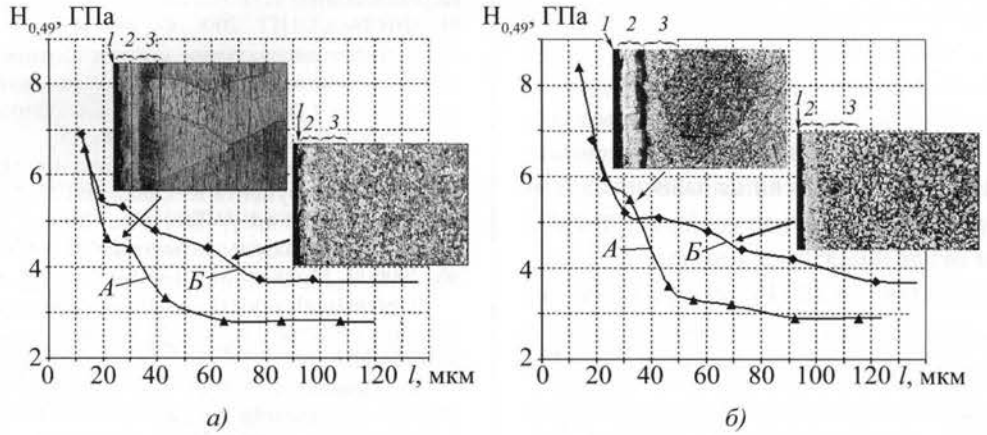


Рис. 3. Структура и распределение микротвердости по сечению приповерхностных слоев сплавов ПТ-7М (*А*) и ВТ20 (*Б*) после оксинитрирования при температурах 850 (*а*) и 950 °С (*б*):
1 – фазовая пленка (l_1); *2, 3* – части диффузионного слоя (l_2' и l_2'' соответственно)

ПТ-7М при 850 °С: при давлениях кислородсодержащей среды 1...10 Па поверхностная микротвердость сплава (≈1 ГПа) мало отличается от микротвердости азотированного сплава, а с уменьшением давления от 1 до 0,001 Па она постепенно возрастает, превышая на 11...12 ГПа при 850 °С и на 4...6 ГПа при 950 °С твердость азотированной поверхности. Как и для сплава ПТ-7М, уровень поверхностного упрочнения сплава ВТ20 после химико-термической обработки при температуре 950 °С несколько ниже, чем после оксинитрирования при 850 °С (рис. 2, *в, г*).

В области давления модифицирующей среды (0,01...0,001 Па) при активном оксинитридообразовании на поверхности образцов и температуре 850 °С разность поверхностной микротвердости сплавов ПТ-7М и ВТ20 составляет лишь 1...1,5 ГПа, тогда как при 950 °С поверхностная микротвердость сплава ПТ-7М выше на 1,3...3,5 ГПа.

Уровень приповерхностного упрочнения образцов исследуемых сплавов формируется на базовом участке химико-термической обработки – в процессе изотермической выдержки в азоте. Кривые распределения микротвердости по сечению приповерхностных слоев сплавов отражают плавное уменьшение твердости от поверхности в глубь образца (рис. 3), что свойственно цирконийсодержащим сплавам [15]. Толщина

упрочненных слоев после оксинитрирования при температуре 850 °С составляет 55 и 72 мкм для сплавов ПТ-7М и ВТ20 соответственно, а при 950 °С – 75 и 107 мкм. Таким образом, уровень приповерхностного упрочнения сплава ВТ20 выше, а толщина упрочненного слоя больше независимо от температуры оксинитрирования, а при ее повышении разность толщин упрочненных слоев сплавов увеличивается почти вдвое (см. рис. 3). Это, очевидно, связано с наличием в сплаве ВТ20 незначительного количества β-фазы (≈3 % мас.), что в конечном итоге ($D_\beta^N > D_\alpha^N$ [12]), где D_β^N и D_α^N – коэффициенты диффузии азота в β- и α-фазе), увеличивает диффузионную подвижность элементов внедрения в такой структуре.

Кроме фазовой пленки на поверхности (l_1) упрочненный слой титановых сплавов ПТ-7М и ВТ20 включает и диффузионный подслой, состоящий из двух частей (см. рис. 3). Первая часть (l_2') (светлый слой после фазовой пленки на фото структуры (см. рис. 3)) – зерна с высокой микротвердостью за счет упрочнения азотом (стабилизированный азотом слой α-твердого раствора). Согласно диаграмме состояния Ti–N растворимость азота в α-титане при температурах насыщения высокая, что обуславливает существенное увеличение микротвердости этой части упрочненного слоя [16]. Толщина l_2' практически не зависит от температуры оксинитрирования и для сплавов ПТ-7М и ВТ20 составляет около 30...35 мкм (см. рис. 3).

Однако l_2', выявляемая металлографически, не фиксирует реальной глубины проникновения азота в матрицу сплавов. Для второй части (l_2'') упрочненного слоя, которая структурно практически не отличается от матрицы сплава, характерен незначительный градиент микротвердости по сечению, т.е. уровень насыщенности ее азотом существенно ниже, чем l_2'. Толщина l_2'' для сплава ВТ20 больше, чем для ПТ-7М, и с повышением температуры оксинитрирования увеличивается (см. рис. 3).

Вывод. Максимальный эффект от оксинитрирования (при модифицировании кислородом нитридных слоев) титановых сплавов ПТ-7М и ВТ20 достигается в диапазоне разрежения кислородсодержащей среды 0,1...0,001 Па. При этом поверхностная твердость сплавов составляет 16...23 ГПа, а уровень поверхностного упрочнения после оксинитрирования при температуре 850 °С выше, чем при 950 °С. Оксинитрирование сплава ПТ-7М по сравнению со сплавом ВТ20 обеспечивает более высокую поверхностную микротвердость при меньшей толщине диффузионного слоя, что соответствует представлениям о насыщении титановых сплавов различных структурных классов элементами внедрения [17].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Van Noort R.** Titanium: the implant material of today // J. Mat. Sci. 1987. Vol. 22. P. 3801–3811.

2. **Surface** characterization of implant materials c.p. Ti, Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V with different pretreatments / C. Sittig, M. Textor, N.D. Spencer et at. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 1999. No. 10. P. 35–46.

3. **Tribological** behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts / A. Choubey, B. Basu, R. Balasubramaniam // Trends in Biomaterials & Artificial Organs. 2005. V. 18 (2). P. 141–147.

4. **Blood** compatibility of titanium-based coatings prepared by metal plasma immersion ion implantation and deposition / I. Tsyganov, M.F. Maitz, E. Wieser // Applied Surface Science. 2004. Vol. 235. Is. 1–2. P. 156–163.

5. **Correlation** between blood compatibility and physical surface properties of titanium-based coatings / I. Tsyganov, M.F. Maitz, E. Wieser et al. // Surface and Coatings Technology. 2005. Vol. 200. Is. 1–4. P. 1041–1044.

6. **Применение** титана и его сплавов в медицине / А.А. Ильин, А.М. Мамонов, С.В. Скворцова и др. // В сб.: Перспективные технологии легких и специальных сплавов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. С. 399–408.

7. **Низкотемпературное** ионное азотирование имплантатов из титанового сплава ВТ20 в различных структурных состояниях / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, Е.А. Лукина и др. // Металлы. 2005. № 2. С. 38–45.

8. **Комбинированное** поверхностное упрочнение медицинского инструмента из сплава ВТ20 / А.И. Чернявский, С.М. Сарычев и др. // Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. "Новые материалы и технологии", НТТМ-2006 (21–23 нояб. 2006 г). Москва. М.: ЛАКМЭС, 2006.

9. **Structural,** optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films / F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta et al. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 447–448. P. 449–454.

10. **Titanium** oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process / J.M. Chappe, N. Martin, J. Lintymer et al. // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253. Is. 12. P. 5312–5316.

11. **Войтович Г.Ф.** Окисление карбидов и нитридов. Киев: Наукова думка. 1981. 192 с.

12. **Федірко В.М., Погрелюк І.М.** Азотування титану і його сплавів. Київ: Наукова думка, 1995. 220 с.

13. **Алямовский С.И., Зайнуллин Ю.Г., Швейкин Г.П.** Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA групп. М.: Наука. 1981. 144 с.

14. **Соединения** переменного состава и их твердые растворы / В.С. Швейкин, В.И. Алямовский, Ю.Г. Зайнулин и др. // Свердловск: УНУ АН СССР. 1984. 294 с.

15. **Конторович И.Е., Кононова В.Ф.** Влияние легирующих элементов на азотирование титановых сплавов // Технология, теплотехніка и автоматизація металлургических производств. Вып. 11. М.: Металлургия, 1971. С. 301–304.

16. **Фром Е., Гебхардт Е.** Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

17. **Федирко В.Н., Погрелюк И.Н., Пичугин А.Т.** Инженерия поверхности титановых сплавов в контролируемых кислород-азотосодержащих средах // Титан. № 2 (15). 2004. С. 50–58.

Д.Н. Коротаев, В.А. Ким, Е.В. Иванова
(Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия, Омск)

Влияние технологических условий электроискрового легирования на состав, распределение и энергетическое состояние анодного массового потока

Представлены результаты экспериментальных исследований гранулометрического состава и энергетического состояния анодных эрозионных частиц, полученных электроискровым легированием в разных технологических условиях. Показано, что, изменяя газовую межэлектродную среду и энергию импульса обработки, можно целенаправленно воздействовать на распределение единичных следов (микролунок) на поверхности и формировать необходимые физико-механические свойства покрытий.

The results of experimental researches fraction of structure and power condition of anode erosive particles received by electrospark modifying in various technological conditions are submitted. Is shown, that, changing gas interelectrode environment and pulse energy of processing, it is possible purposefully to influence distribution of individual traces on a surface and to form necessary physico-mechanical properties of coatings.

Введение

Перспективным способом поверхностного упрочнения концентрированным потоком энергии является *электроискровое легирование* (ЭИЛ), которое основано на полярном переносе материала с электрода-анода на поверхность катода-детали под воздействием электрического импульса. Поверхность, обработанная ЭИЛ, представляет собой множество перекрывающих друг друга лунок [1]. Процесс образования этих лунок, их форма и размеры определяют качество обработанной поверхности и могут служить отображением распределения анодного потока по составу и энергии эрозионных частиц.

При перемещении эродированной анодной массы в межэлектродном пространстве в результате плазмохимических реакций вещество переводится в жидкокапельное и плазменное состояние и в таком виде осаждается на упрочняемой поверхности детали [2]. Введение в межэлектродный промежуток газовой среды изменяет условия формирования анодного массового потока по гранулометрическому составу, энергии теплового импульса и, как следствие, приводит к изменению физико-механических свойств обрабатываемой поверхности.

Цель работы – исследовать влияние газовой межэлектродной среды и энергии в импульсе на размеры, распределение микролунок, а также на состав и энергию частиц эрозии анодного массового потока.

Методика, оборудование и материалы

Изучение состава и энергии частиц анодного массового потока, полученного при электроискровом импульсе, представляет определенные трудности в связи с экстремальными условиями формирования частиц эрозии, поэтому вышеуказанные составляющие процесса оценивали косвенно по единичным следам (микролункам), оставляемым на поверхности.

Обработку образцов осуществляли на установке ЭИЛ IMES-01-2, предназначенной для электроискровой обработки деталей машин в целях повышения их износостойкости, восстановления размеров изношенных деталей машин, упрочнения рабочих поверхностей режущего инструмента и штамповой оснастки. В качестве обрабатываемого материала использовали образцы из быстрорежущей стали Р6М5.

Электроискровое легирование проводили по следующей методике. На зеркально отполированную поверхность образцов, закрепленных неподвижно на рабочем столике, наносили единичные фрагменты анодного эрозионного материала, которые оставляли следы на поверхности в виде кратерообразных лунок различных размеров и формы. Относительную скорость перемещения легирующего электрода определяли исходя из минимума наложения предыдущих и последующих следов взаимодействия (лунок). Энергия импульса изменялась в диапазоне от 0,022 до 0,250 Дж.

Измерения диаметров микролунок проводили при 317-кратном увеличении с помощью металлографического микроскопа ММУ-3, который предназначен для визуального наблюдения непрозрачных объектов в отраженном свете. Лунки измеряли в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях. Цена деления окуляра – 4 и 6 мкм. Проводили замеры ста единичных лунок на всех исследуемых образцах. На основании экспериментальных данных, используя методы вероятности и математической статистики, строили кривые распределения диаметров микролунок, которые являлись отображением закона распределения эродированных частиц анода.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены кривые распределения средних квадратичных диаметров микролунок на поверхности катода-детали при различных сочетаниях обрабатываемого и электродного материалов и режимов упрочнения.

С повышением энергии искрового разряда кривая распределения смещается в область больших диаметральных размеров, трансформируясь из монотонно падающей в экстремальную зависимость. Наличие экстремума на кривой распределения является результатом выгорания мелкодисперсных фрагментов, снижающего их содержание в эрозионном массовом потоке. Подтверждением возможности такого хода процесса можно считать наблюдаемую устойчивую тенденцию к смещению диапазона диаметральных размеров продуктов эрозии при использовании газовых сред с большей окислительной активностью.

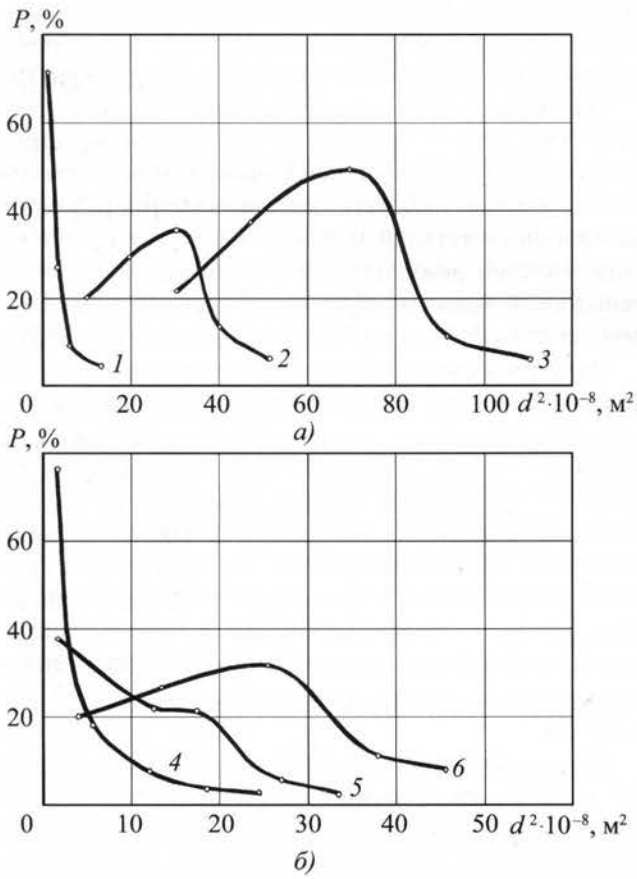


Рис. 1. Распределение квадратичных диаметральных размеров микролунок на поверхности образца из Р6М5 при ЭИЛ электродом из ВК6М в зависимости от энергии искрового разряда (*а*, ЭИЛ на воздухе) и газовой межэлектродной среды (*б*, энергия искрового заряда 0,09 Дж):

1 – энергия искрового разряда 0,02 Дж; *2* – энергия искрового разряда 0,09 Дж; *3* – энергия искрового разряда 0,25 Дж; *4* – упрочнение в кислороде; *5* – упрочнение в углекислом газе; *6* – упрочнение на воздухе

Влияние межэлектродной среды на процессы ЭИЛ отражено на рис. 2. На схеме показаны все основные каналы воздействия межэлектродной среды на процессы формирования искрового разряда (определяющего режимы электрической эрозии, эрозионные механизмы на анодно-катодных поверхностях), структуру анодного массового потока и характер взаимодействия упрочненной поверхности с активным потоком энергии и вещества. Газовая межэлектродная среда многоканально воздействует на все процессы, сопровождающие ЭИЛ, в частности эрозионное разрушение, гранулометрический состав межэлектродного потока вещества и структурно-энергетические механизмы формирования модифицированного слоя.

Основным упрочняющим фактором при ЭИЛ является электроэрозионный процесс, создающий анодно-катодный массовый поток. Газовая среда проявляет себя в эрозионных процессах через электрические свойства, определяя энергию искрового разряда. Воздействие потока электронов на поверхность анода создает эрозионную массу, обладающую повышенной степенью ионизации и сверхвысокой температурой. При перемещении к катоду эродированная масса вступает в активное физико-химическое взаимодействие со средой межэлектродного пространства, окончательно формируя состав и энергетические характеристики анодного массового потока. В итоге физико-химические свойства среды отражаются на структуре анодного массового потока и его энергии и, как следствие, на структуре, составе и свойствах образующегося модифицированного поверхностного слоя.

Рис. 2. Структурная схема влияния межэлектродной среды на процессы электроискрового легирования

В меньшей степени электрической эрозии подвержена поверхность катода, но развивающаяся высокая температура стимулирует развитие микрометаллургических, диффузионных и термохимических реакций, которые можно квалифицировать как фактор активизации исходной структуры. В данных реакциях газовая межэлектродная среда также проявляет высокую физико-химическую активность. Рассмотрим более детально роль межэлектродной среды в электроэрозионных процессах упрочнения.

Электрические свойства межэлектродной газовой среды характеризуются пробивным напряжением. Численные значения последнего для некоторых газов представлены в табл. 1, где $E^*_{пр}$ – относительное пробивное напряжение по сравнению с воздухом, т.е.:

$$E^*_{пр} = E_{пр.г} / E_{пр.в}. \quad (1)$$

С понижением пробивного напряжения в межэлектродном пространстве происходит более полная разрядка емкостей в системе ЭИЛ, приводя к повышению энергии каждого элементарного искрового разряда и электрического импульса в целом. В первом приближении можно ожидать, что энергия электрического разряда в углекислом газе и кислороде на 10 %, а в аргоне – в 4 раза больше, чем в воздухе и среде азота. Повышение энергии единичного искрового разряда вызывает смещение электроэрозионного процесса на поверхности легирующего электрода из области оплавления и парообразования в зону термохрупкого разрушения, так как увеличение плотности тепловой мощности вызывает рост термонапряжений. В результате в составе анодного массового потока повышается доля твердокристаллической фазы, которая в дальнейшем приводит к увеличению содержания жидкофазной составляющей. Фрактографический анализ нереализованных продуктов эрозии анодного материала показывает, что их основную долю составляют шарообразные частицы жидкокапельного происхождения [3].

Таблица 1

Пробивное напряжение некоторых газов

Вещество	$E_{пр.г}$, кВ/см	$E^*_{пр}$
Азот	32,0	1,00
Аргон	8,0	0,25
Воздух	32,0	1,00
Кислород	28,8	0,90
Углекислый газ	28,8	0,90

Из вышеизложенного следует, что автономное влияние межэлектродной среды как фактора, контролируемого пробивным напряжением, проявляется следующим образом. С понижением пробивного напряжения доля твердокристаллической и жидкокапельной фаз в структуре анодного массового потока увеличивается, а это приводит к смещению диапазона рассеивания диаметральных размеров лунок на модифицируемой поверхности в большую размерную область (см. рис. 1).

Предложен количественный параметр распределения диаметральных размеров микролунок – средний квадратичный диаметр, вычисляемый по формуле:

$$d_*^2 = \int_{\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} P(\Delta)\Delta^2 d\Delta \approx \sum_{i=1}^{N} P_i(\Delta)\Delta_i^2 = \frac{1}{N_\Sigma}\sum_{i=1}^{N}(N_i d_i^2), \quad (2)$$

где $P(\Delta)$ – уравнение кривой распределения диаметральных размеров микролунок Δ.

С математической точки зрения средний квадратичный диаметр является отображением средней площади единичной микролунки на модифицированной поверхности. Предлагаемый параметр позволяет оценивать характер распределения осажденных эродированных частиц по энергии и массе и является количественным показателем состава анодного массового потока. Он не зависит от времени упрочнения и площади обрабатываемой поверхности и учитывает только те структурные составляющие анодного массового потока, которые играют основную роль в образовании осажденного модифицированного покрытия. Однако один и тот же диаметральный размер микролунки может быть получен разными по массе эрозионными микрочастицами, создающими в момент осаждения одинаковые тепловые импульсы. Так, микролунку большого диаметра можно получить за счет осаждения крупной эрозионной частицы с относительно низким энергосодержанием или мелкой частицы, но с высокой концентрацией потенциального тепла. В первом случае максимальный диаметр микролунки обеспечивается большой массой конденсированного вещества, а во втором – за счет теплового выброса. Следовательно, средний квадратичный диаметр не всегда может отражать энергетику анодного массового потока.

Перемещение анодного массового потока в межэлектродном пространстве протекает в течение $10^{-5}...10^{-4}$ с. Несмотря на кратковременность этого процесса, имеются все условия для протекания полноценных химических реакций и физических взаимодействий. В первую очередь это обеспечивается высокой температурой и наличием в анодном массовом потоке активной ионно-плазменной фазы. Роль газов в подобных условиях наиболее активно может

проявляться в окислительных реакциях и других термических активируемых процессах. Окислительная активность среды выражается в снижении доли твердокристаллической и жидкокапельной фаз в структуре анодного потока и повышении теплосодержания последнего. При воздействии анодного массового потока с такой структурой и энергией на упрочняемой поверхности формируются микрократеры относительно больших диаметров, обусловленных тепловым эффектом выброса материала упрочняемой поверхности, а не осаждением крупных эрозионных частиц. Следовательно, с повышением окислительной или эндотермической активности межэлектродной газовой среды средний квадратичный диаметр микролунок смещается в большую размерную область.

Таким образом, по характеру распределения диаметров микролунок невозможно определить доминирующий канал воздействия газовой среды на состав анодного потока. Так, снижение пробивного напряжения и повышение окислительной или эндотермической активности среды адекватно влияют на вид кривой распределения диаметров, хотя характер эрозионного процесса и состав анодного потока имеют при этом существенные отличия.

Более полной характеристикой, отображающей состав анодного массового потока, является отношение среднего диаметра микролунки d^* к толщине покрытия δ [3]:

$$\xi = \frac{d^*}{\delta}. \qquad (3)$$

С понижением пробивного напряжения скорость осаждения покрытия возрастает, а упрочненная структура будет отличаться высокими градиентами внутренних напряжений и степенью неравновесности, которая может усугубляться присутствием повышенной концентрации шаржированных твердокристаллических фрагментов эрозионного электродного материала.

С повышением теплового эффекта выброса вещества в момент осаждения эрозионной частицы отношение ξ возрастает, а при доминировании в структуре анодного массового потока твердофазных фрагментов отношение ξ принимает меньшие значения. В табл. 2 приведены значения ξ, полученные при электроискровом упрочнении быстрорежущей стали Р6М5 легирующим электродом из ВК6М в различных газовых средах и энергии единичного искрового разряда. Из табл. 2 следует, что с повышением окислительной активности газа теплосодержание эрозионной частицы возрастает, то же самое происходит и при увеличении энергии единичного искрового разряда.

Таблица 2

Значения отношения ξ при электроискровом легировании стали Р6М5 электродом из ВК6М

Межэлектродная среда	Энергия единичного искрового разряда, Дж		
	0,022	0,095	0,250
Кислород	77,13	180,28	193,31
Воздух	44,48	65,19	100,36
Углекислый газ	22,08	36,74	39,11

Поверхность, сформированная в газовой среде с пониженным пробивным напряжением, отличается высокой концентрацией твердокристаллических фрагментов электродного материала и близка к дисперсно-упрочненной структуре. Рентгеноструктурные исследования подтверждают вышеизложенное [4]. При электроискровом легировании в углекислом газе модифицированная структура характеризуется большими размерами блоков и меньшими искажениями параметра кристаллической решетки по сравнению с упрочнением на воздухе. Так, размеры блоков в первом случае составили $D = 24{,}0$ нм при степени искажения параметра решетки $\varepsilon = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$, а во втором случае соответственно $D = 12{,}5...18{,}3$ нм и $\varepsilon = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Более наглядно роль газовых сред прослеживается при анализе плотностей дислокаций: в порядке убывания – при легировании в среде аргона $\rho = 3{,}2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, в кислороде – $\rho = 3{,}0 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, на воздухе и в азоте $\rho = 2{,}4 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ и $2{,}3 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ соответственно, в углекислом газе $\rho = 2{,}2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$.

Твердофазная растворимость и активность диффузионных процессов определяются атомарным радиусом и валентностью вещества, с понижением которых интенсивность протекания упомянутых процессов возрастает.

Высокие температуры и наличие плазменной составляющей в составе анодного массового потока являются источниками ионов химических элементов, входящих в состав межэлектродной газовой среды. Известно, что валентные электроны оболочек 2s- и 2p-атомов реагентов, попадая в кристаллическую решетку металлов, перекрываются с внешними оболочками окружающих их атомов, образуя с ними металлические связи. В кристаллической решетке металла примеси неметаллических элементов переходят в металлическое состояние, при этом их внешние валентные электроны, взаимодействуя с внешними оболочками атомов металла, коллективизируются и вносят вклад в металлическую связь. Атомы реагентов при этом трансформируются в катионы, повышая элек-

Таблица 3

Радиус атома и размеры катионов некоторых газов

Показатель	Химический элемент					
	O	C	N		H	He
Валентность	6+	4+	5+	3+	1+	–
Радиус катиона, нм	0,100	0,150	0,130	0,150	0,001	–
Радиус атома, нм	1,360	1,520	1,480	1,480	0,046	1,220

тронную концентрацию. Основным условием взаимодействия реагентов с металлами является перекрытие их внешних валентных 2s- и 2p-оболочек внешними d- и s-оболочками металла. Если орбитальные радиусы реагентов близки к радиусам междоузлий, то степень их взаимодействия будет высока; при этом прочность связи реагентов с металлами определяется числом коллективизированных валентных электронов, а донорская способность металла – радиусом пустот или междоузлий.

Для металлов с ОЦК решеткой размеры октаэдрических пустот составляют приблизительно $0{,}98r_м$, для ГЦК – около $0{,}412r_м$, а тетраэдрических – соответственно порядка $0{,}291r_м$ и $0{,}225r_м$, где $r_м$ – радиус атома металла. Следовательно, атомы реагентов могут занимать октаэдрические пустоты в решетке металла, упруго искажая кристаллическую решетку и эффективно закрепляя краевые и винтовые дислокации, способствуя упрочнению и термической стабилизации. В табл. 3 и 4 приведены радиусы катионов и валентность химических элементов, применяемых при ЭИЛ, размеры октаэдрических и тетраэдрических пустот в металлах ОЦК и ГЦК [5].

Анализ табл. 3 и 4 показывает, что материал основы активно взаимодействует с газовой средой, находящейся в пароплазменном состоянии. Учитывая, что радиусы ионов газов намного меньше радиусов их атомов и являются величинами одного порядка с размерами октаэдрических и тетраэдрических пустот материала основы, катионы газовой среды могут активно проникать в междоузлия и образовывать устойчивые металлические связи с упрочняемым материалом в процессе ЭИЛ.

Таблица 4

Радиус атома и размеры междоузлий металлов

Показатель	Химический элемент					
	Fe	Ti	Ni	W	Co	Cr
Октаэдрическая пустота, нм	1,25	0,22	0,53	0,21	0,51	0,19
Тетраэдрическая пустота, нм	0,37	0,42	0,28	0,40	0,28	0,36
Радиус атома, нм	1,27	1,45	1,21	1,40	1,25	1,27

Выводы

Традиционно на газовую межэлектродную среду возлагали функции защиты формируемого анодного массового потока и модифицированного слоя от окисления и удаления из зоны обработки нереализованных продуктов эрозии, но роль газовых сред значительно важнее. Целенаправленным подбором газовой среды можно активно управлять процессом формирования анодного массового потока с определенным составом и энергетическим состоянием и, как следствие, созданием заданной поверхностной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ставицкая Н.Б., Ставицкий Б.И.** Исследование форм и размеров эрозионных лунок, образованных на различных материалах искровыми разрядами // Электронная обработка материалов. 1980. № 1. С. 9–13.

2. **Ким В.А.** Самоорганизация в процессах упрочнения, трения и изнашивания режущего инструмента. Владивосток: Дальнаука, 2001. 203 с.

3. **Ким В.А., Коротаев Д.Н.** Роль газовой среды в процессах электроискрового легирования // Изв. вузов. Машиностроение. 1998. № 7–9. С. 116–118.

4. **Машков Ю.К., Коротаев Д.Н.** Микроструктура и свойства поверхностного слоя при электроискровом легировании // Технология металлов. 2006. № 3. С. 10–12.

5. **Жуковицкий А.А., Швацман Л.А.** Физическая химия. М.: Металлургия, 1987. 688 с.

АНОНС

Читайте в следующем номере журнала:

Киричек А.В., Соловьев Д.Л., Баринов С.В., Силантьев С.А. Повышение контактной выносливости деталей машин гетерогенным деформационным упрочнением статико-импульсной обработкой.

А.Н. Тарасов, Н.Р. Павловский *(ОКБ "Факел", Калининград),*
В.Н. Тилипалов *(Калининградский ГТУ)*

Карбонитрирование титановых сплавов в древесно-угольных активированных порошковых смесях

Изучены особенности формирования диффузионных карбонитрооксидных слоев при высокотемпературной обработке деталей и инструмента из титановых сплавов на неспециализированном оборудовании. Исследованы структура и свойства слоев на сплавах ВТ1–0, ВТ6, ВТ14. Показана целесообразность карбонитрирования конструкционных деталей, оснастки и инструмента для повышения износостойкости, контактной абразивной и коррозионной стойкости.

Features of formation of diffused carbonitrooxide layers are studied at high-temperature processing details and tools from titanic alloys on the unspecialized equipment. Structure and properties of layers on alloys BT1–0, BT6, BT14 are investigated. The expediency of carbonitriding of constructional details, equipment and tools for increase of wear-resistance, contact abrasive and corrosion stability is shown.

Химико-термическую обработку деталей (ХТО) из титановых сплавов – азотирование, оксидирование (альфирование), карбонитрооксидирование – проводят в газовых средах [1], твердых карбюризаторах [2], а также комбинированными способами, в том числе при вакуумном нагреве. При этом температурные интервалы обработки и составы сред во всех случаях выбирают исходя из необходимости получения более глубоких диффузионных слоев с высокой степенью насыщения азотом, углеродом, кислородом с образованием весьма твердых соединений карбонитридов, карбонитрооксидов. Этим обеспечиваются высокие эксплуатационные свойства при прочной связи с основой обрабатываемых деталей и при сохранении прочности и вязкости основы [3, 4].

В ОКБ "Факел" (Калининград) в условиях мелкосерийного производства проведены исследования и разработка технологий упрочнения оснастки, конструкционных деталей и инструмента из титановых сплавов в новых активированных порошковых смесях на малоэнергоемком термическом оборудовании [5, 6]. Результаты исследований и накопленный опыт химико-термической обработки титановых сплавов в порошковых активированных смесях передан в рамках конверсионных программ малым предприятиям региона.

Методика проведения исследований

Образцы для исследований (мелкоразмерные детали и инструмент) изготовляли из прутка технического титана ВТ1–0 диаметром 10 мм по ОСТ 1.90173–75; плиты из сплава ВТ6 толщиной 12 мм по ГОСТ 22178–76; прутка из сплава ВТ14 диаметром 14 мм по ОСТ 1.90266–78. Диффузионное насыщение проводили в порошковых древесно-угольных смесях с упаковкой в герметичные контейнеры из нержавеющей стали 12Х18Н10Т по схеме "контейнер в контейнере" [6, 7]. Порошковые смеси содержали в качестве основы уголь гранулированный активированный по ГОСТ 20464–75 или отработанный дробленый древесно-угольный карбюризатор по ГОСТ 2407–83, а также азотсодержащие активаторы – карбамид $(NH_2)_2CO$ по ГОСТ 6691–77 и трилон-Б $(C_{10}H_8O_{10})Na_2N_2$ по ГОСТ 10652–73, взятые в равных количествах.

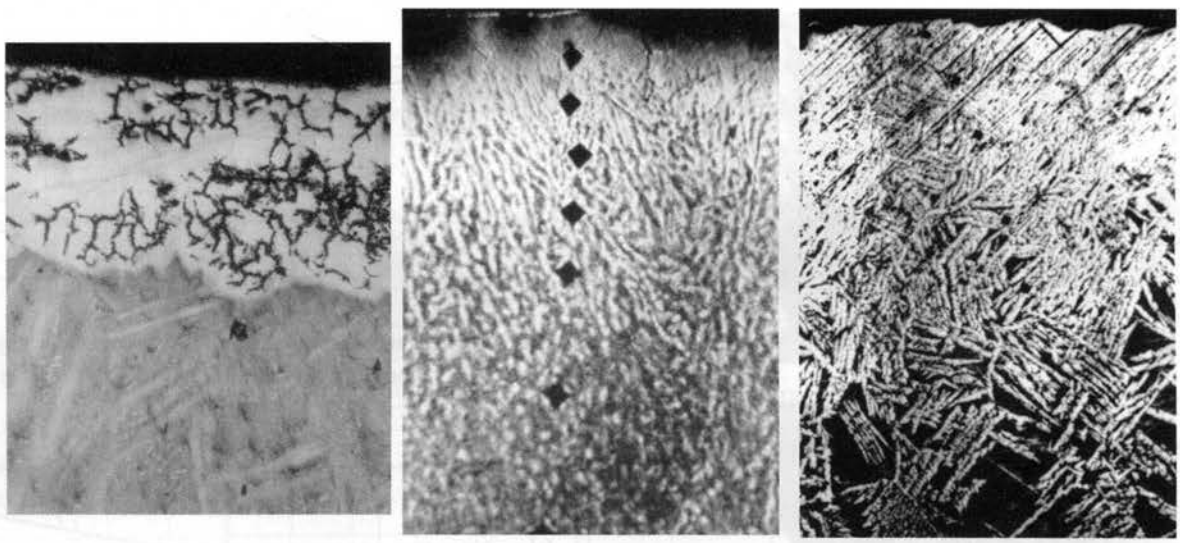
Металлографию структуры слоев и основы проводили на микроскопах ММР-4 и "Неофот" на образцах после испытаний на растяжение и ударный изгиб. Микротвердость измеряли на приборах ПМТ-3. Износостойкость оценивали по изменению массы образцов на заданном пути сухого трения об алмазные круги и шлифбумаги на станках "Нерис". Коррозионную стойкость определяли по изменению удельного веса после выдержки в водных растворах серной кислоты и атмосфере влажностью 98 % над кислотными растворами надсернистокислого натрия в воде. Карбонитрирование проводили при высокотемпературном нагреве в малоэнергоемких камерных электропечах СНОЛ и СНО, режимы обработки приведены в табл. 1.

Изменение параметров шероховатости образцов при карбонитрировании определяли на профилографах Perthometer M-1. Углеродный потенциал насыщенных порошковых сред оценивали количественным анализом на углерод фольги толщиной 0,1 мм из технического чистого титана ВТ1–0 при сквозном насыщении вместе с обрабатываемыми образцами и деталями.

Таблица 1

Режимы химико-термической обработки образцов и деталей

Вид обработки, состав древесно-угольной смеси, % мас.	Температура, °С	Время выдержки	Условия нагрева и охлаждения
Карбонитрирование высокотемпературное в контейнерах в печи СНОЛ-1,6.2,5.1/10И1; отработанный карбюризатор дробленый – 80, карбамид – 10, трилон-Б – 10	900	5...6	Загрузка в печь при температуре ХТО, выдержка, выгрузка контейнера на воздух
	950	4...5	
	1000	3...6	



а) *б)* *в)*

Рис. 1. Микроструктура диффузионных слоев карбонитрооксидированных сплавов:
а – ВТ1–0, 1000 °С, 4 ч, косой срез, ×50; *б* – сплав ВТ6, 950 °С, 5 ч, ×150; *в* – сплав ВТ14, 1000 °С, 4 ч, ×50

Результаты исследований и их обсуждение

Исследования структуры диффузионных слоев показали (рис. 1), что при карбонитрировании в древесно-угольных порошковых смесях с добавками карбамида и трилона-Б процесс протекает в две стадии: вначале неизотермически при прогреве садки до 900...1000 °С, затем в процессе выдержки в атмосфере диссоциации карбамида и трилона-Б в присутствии избыточного углерода:

$$(NH_2)CO \rightarrow NH_3 + CO + 0{,}5N_2 + 0{,}5H_2,$$

$$(C_{10}H_8O_{10})Na_2N \rightarrow 9CO + N_2 + Na_2O + 2H_2 + CH_4.$$

Насыщение протекает практически в углеродоазотокислородосодержащей среде, при этом атомарный углерод поставляется из оксида углерода, атомарный азот – из аммиака, а кислород – из диоксида углерода. При этом на поверхности всех сплавов формируется тончайшая пленка оксида TiO_2, отслаивающаяся при ударном нагружении от основного диффузионного слоя, содержащего оксикарбонитриды TiC_xO_z, $TiC_xN_yO_z$, TiC, прочно связанного с основой и имеющего максимальную микротвердость (табл. 2).

В процессе динамических испытаний карбонитрооксидированных образцов установлено, что при высокотемпературной химико-термической обработке при 920...1000 °С с формированием диффузионных слоев толщиной свыше 120 мкм ударная вязкость всех испытанных сплавов не превышает KCU = 145...170 Дж/см^2 для сплава ВТ1–0 и KCU = 120...135 Дж/см^2 для сплавов ВТ6, ВТ14. Это связано со значительным ростом зерна основного металла в процессе выдержки и значительной твердостью диффузионных слоев HV_1 = = 805...903. На рис. 2 показан характер излома образцов с надрезом после испытания на ударный изгиб, на рис. 3 – изменение микротвердости по толщине диффузионного слоя.

Таблица 2

Свойства диффузионных слоев карбонитрооксидированных титановых сплавов

Сплав	Режим ХТО*	Толщина слоя h, мкм	Микротвердость HV_1						Прочность, $\sigma_в$, МПа
			слоя				основы		
ВТ1–0	1000 °С, 4 ч	180...200	892	695	660	532	265	260	540
ВТ6	920 °С, 4 ч	120...130	805	760	636	477	378	376	970
ВТ14	980 °С, 5 ч	155...160	903	892	887	685	435	434	1120

*Состав смеси и условия охлаждения соответствуют данным табл. 1, углеродный потенциал – 2,14 % С.

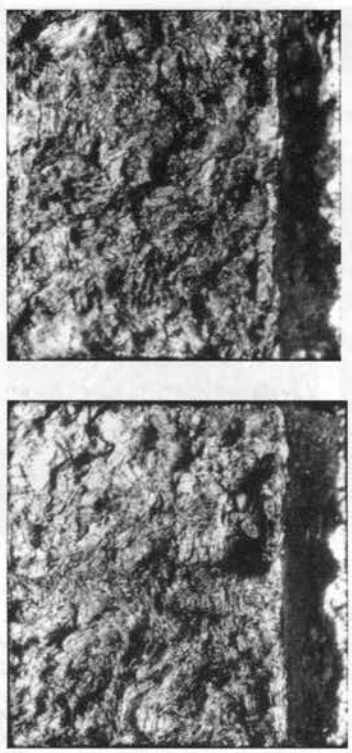


Рис. 2. Макроструктура (×1,5) излома образцов сплава ВТ1–0 после ХТО при 1000 °С в течение 4 ч

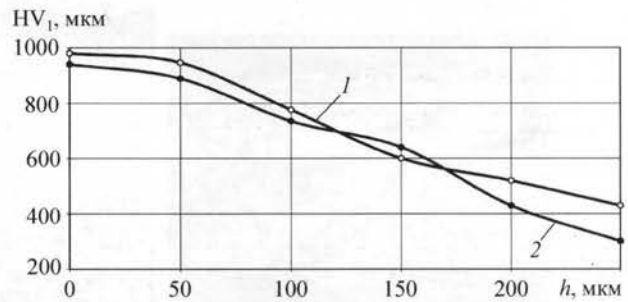


Рис. 3. Изменение микротвердости HV_1 по толщине диффузионного слоя h сплавов ВТ14 (*1*) и ВТ1–0 (*2*) после ХТО при 980 °С

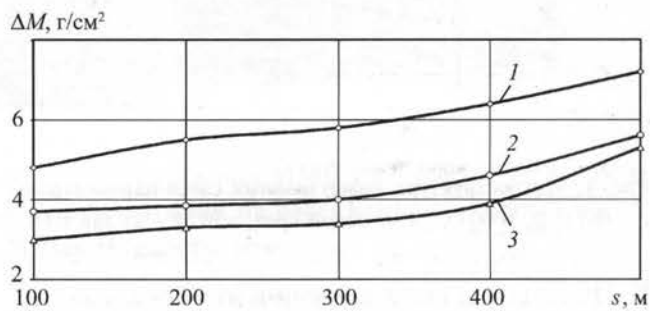


Рис. 4. Изменение массы ΔM образцов карбонитрированного при температуре 1000 °С в течение 4 ч сплава ВТ1–0 при послойном шлифовании:

1 – наружный слой TiO_2; *2* – слой $TiC_xN_yO_z$, TiCN; *3* – зона твердого раствора углерода, азота, кислорода в титане

Износостойкость диффузионных слоев на титановых сплавах существенно повышается при контактном абразивном изнашивании вследствие образования карбонитридов Ti(CN), карбидов TiC и нитридов TiN переменного состава, имеющих микротвердость выше HV_1 = 1400...1500. Меньшей износостойкостью обладает поверхностный слой, содержащий оксид TiO_2 толщиной 5...10 мкм. На рис. 4 приведены данные по износостойкости диффузионных слоев при сухом контактном трении (S – путь трения) кругами из синтетических алмазов при скорости вращения 600 об/мин.

Износостойкость карбонитрооксидных слоев, полученных при равных условиях высокотемпературной ХТО на сплаве ВТ6 была на 25...30 % выше, а на сплаве ВТ14 на 35...40 % выше, чем на сплаве ВТ1–0 при близких, в пределах HV_1 = 30...40, значениях интегральной микротвердости при заданной толщине слоя. На рис. 5 показано изменение скорости коррозии карбонитрооксидных слоев при испытании в агрессивной среде.

В табл. 3 приведены результаты испытаний титановых сплавов при карбонитрооксидировании на различных режимах.

Исследования показали, что при высокотемпературном карбонитрооксидировании в древесно-

Таблица 3

Свойства диффузионных слоев карбонитрированных титановых сплавов

Сплав, режим ХТО	Параметр шероховатости исходной/обработанной поверхностей *Ra*, мкм	Микротвердость, HV_1	Износостойкость* слоя толщиной 100 мкм, $\times 10^{-2}$ г/см^2	Коррозионная стойкость**, г/м^2
ВТ1–0, 980...1000 °С, 4 ч	0,38/0,42	796...804	4,7...3,0	4,3...4,9
	0,65/0,70			
ВТ6, 920...950 °С, 4 ч	0,30/0,45	840...870	3,1...3,4	5,1...5,4
	0,55/0,58			
ВТ14, 950...980 °С, 4 ч	0,30/0,44	911...938	1,8...2,1	3,7...4,1
	0,50/0,61			

*На длине пути трения 400 м.

**При испытании в течение 250 ч в серной кислоте.

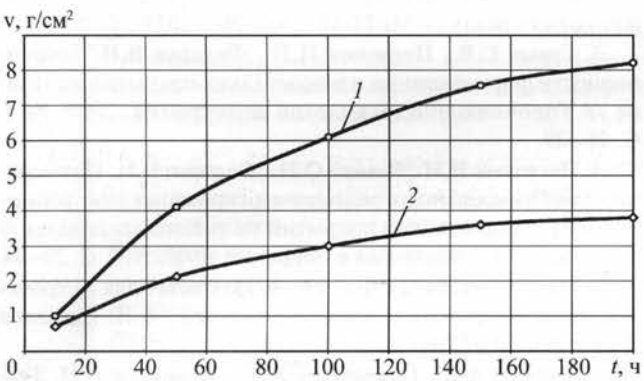


Рис. 5. Изменение коррозионной стойкости v (по уменьшению массы) сплава ВТ1–0 после ХТО 1000 °С, 4 ч, в 40 %-ном водном растворе H_2SO_4:
1 – поверхностного оксидного слоя; *2* – слоя карбонитридов

угольных порошковых смесях с активаторами, азотоуглеродонатрийсодержащими компонентами, происходит достаточно интенсивное формирование диффузионных слоев со скоростью 35...45 мкм/ч при температурах 920...980 °С. Более плотные, однородные слои, содержащие глобулярные и ветвистые карбиды и карбонитриды, образуются на легированных титановых сплавах ВТ6, ВТ14. Переход от слоев с наиболее высокой интегральной микротвердостью к основе на всех сплавах достаточно плавный, прочность сцепления с основой высокая. Скалывания и выкрашивания слоев при ударных и динамических нагрузках не наблюдается.

На основе полученных результатов исследований были выбраны для апробации и производственных испытаний несколько видов инструмента и оснастки из карбонитрооксидированных в порошковых смесях титановых сплавов. На рис. 6 приведены эскизы деталей и инструмента, изготовленных из различных титановых сплавов с диффузионным упрочнением в порошковых смесях.

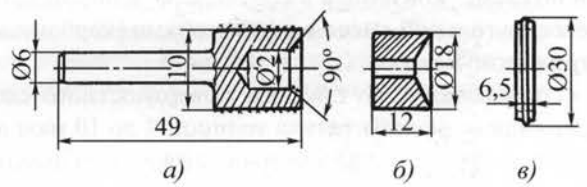


Рис. 6. Эскиз деталей и инструмента из карбонитрооксидированных титановых сплавов:
а – шлифнасадка из ВТ14; *б* – матрица прессования керамики из ВТ6; *в* – прядильное кольцо, нитеводитель из ВТ1–0

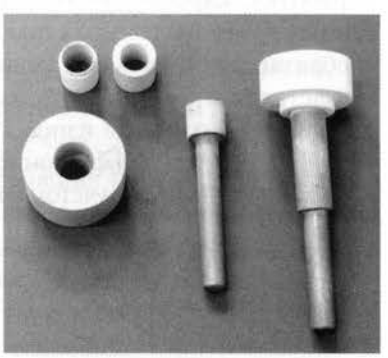


Рис. 7. Шлифнасадки из сплава ВТ14 с обрабатываемыми деталями из борнитридной керамики БГП, БГП-10, "Хатемит" и прессованными керамическими заготовками

На рис. 7 показан внешний вид инструмента из титановых карбонитрооксидированных сплавов и керамические изделия, изготовленные с применением оснастки и инструмента из титановых сплавов ВТ6, ВТ14. В процессе производственных испытаний установлено, что износостойкость шлифнасадок при обработке термостойкой керамики БГП соответствовала уровню аналогичных с режущей частью из карбида кремния или электрокорунда. Матрицы прессования

керамических абразивных стержней из электроциркона имели износостойкость в 2,1 раза выше стандартных из инструментальной стали Х12М, а прядильные кольца из сплава ВТ1–0 имели срок службы в 2,8 раза выше, чем аналогичные из стали ХВГ.

На основании полученных результатов исследований и производственных испытаний определены *рациональные технологические схемы* изготовления и химико-термической обработки деталей и инструмента из титановых сплавов:

• механическая обработка упрочняемых деталей в окончательный размер с припуском на доводку, шлифование или полирование в пределах 5...10 мкм при классе чистоты поверхности не ниже $Ra = 0{,}50$ мкм;

• карбонитрооксидирование при температурах 980...1000 °С для ВТ1–0, 950...960 °С для сплава ВТ6, 920...950 °С для сплава ВТ14 в течение 4...6 ч в зависимости от геометрии и назначения деталей с упаковкой по схеме "контейнер в контейнере" в порошковой древесноугольной смеси с активаторами (карбамидом и трилоном-Б);

• шлифование со снятием поверхностного слоя, содержащего оксиды титана толщиной до 10 мкм для матриц и фильер или абразивно-струйная обработка мелким карбидом кремния шлифнасадок и борфрез.

Выводы

1. Высокотемпературную химико-термическую обработку, карбонитрооксидирование в активированных древесноугольных порошковых смесях, целесообразно применять для повышения износостойкости деталей и инструмента, работающего при контактном и абразивном износе.

2. Температура диффузионного насыщения и время выдержки назначают с учетом толщины изделий, их назначения и условий статического или динамического нагружения в процессе эксплуатации. Разработанные технологии при этом позволяют формировать в более короткое время высокопрочные диффузионные слои повышенной твердости, износостойкости и коррозионной стойкости, прочно связанные с основой.

3. Разработанные технологии возможно применять в условиях малых предприятий и производств. Технологии малоэнергозатратны и реализуются на неспециализированном термическом оборудовании. Порошковые составы не содержат дефицитных компонентов и обеспечивают экологическую чистоту процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Химико-термическая обработка:** справ. / под ред. Л.С. Ляховича. М.: 1981. 424 с.

2. **Бурышев И.Н., Валиахметова О.М., Мутагарова С.А.** Химико-термическая обработка титановых сплавов в порошковых средах // МиТОМ. 2007. № 5 (623). С. 53–59.

3. **Гурын С.В., Погрелюк И.Н., Федирко В.Н.** Закономерности формирования износостойких покрытий на титане // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 1. С. 26–29.

4. **Погрелюк И.Н., Яськов О.И., Федирко В.Н.** Применение комбинированных методов азотирования для формирования износостойких покрытий на титановых сплавах // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 7. С. 29–34.

5. **Пат. 2006126472 РФ С 23С 8/78.** Состав для нитроцементации изделий из легированных сталей / А.Н. Тарасов и др. Опубл. 20.07.2007.

6. **Тарасов А.Н., Павловский Н.Р., Тилипалов В.Н.** Технологические особенности нитроцементации сталей в активированных древесноугольных смесях // Технология машиностроения. 2007. № 7. С. 13–18.

7. **Пат. 2237744 РФ С 23С 8/76.** Способ никотрирования стальных деталей и инструмента / А.Н. Тарасов и др. Бюл. № 28. 2005.

Уважаемые читатели!

Следующий номер нашего журнала будет полностью посвящен различным аспектам *поверхностного пластического деформирования* (ППД) – теоретическим основам метода, видам используемого оборудования, области применения и т.д.

М.З. Нафиков, И.И. Загиров, Э.Л. Левин, Р.Н. Сайфуллин
(Башкирский государственный аграрный университет, Уфа)

Особенности формирования структуры металлопокрытий, нанесенных электроконтактной наплавкой проволокой из углеродистых и легированных сталей

Металлопокрытие, формируемое электроконтактной наплавкой углеродистых и легированных стальных проволок, имеет твердую и износостойкую структуру без дефектов в виде трещин и непроваров. Путем подбора режимов наплавки можно добиться прочности сварного соединения, равной прочности основного металла восстанавливаемой детали. Как и при всех видах наплавки по винтовой линии с перекрытием смежных сварных валиков по ширине, наплавленный слой имеет высокую неоднородность структуры. Показано, что частично этот недостаток рассматриваемого способа восстановления можно уменьшить выбором режимов наплавки. При введении в технологический процесс дополнительных упрочняющих операций можно добиться практически однородной структуры наплавленного слоя.

The metal coating formed by electric-contact building-up of carbonaceous and alloyed steel wires have firm and wear proof structure free of defects in the form of cracks and rewelding. By selection of modes of building-up it is possible to achieve durability of welded connection, equal durability of the basic metal and of restored detail. As well as at all kinds of building-up on a screw line with overlapping adjacent welded platens on width, deposited a layer the structure has high heterogeneity. It is shown, that partially this lack of a considered way of restoration can be reduced a choice of modes of building-up. At introduction in technological process of additional strengthening operations it is possible to achieve practically homogeneous structure of a deposited layer.

Введение

Электроконтактная наплавка (наварка) стальной проволокой (ЭКН) является одним из прогрессивных и эффективных способов восстановления изношенных деталей при небольших материальных и энергетических затратах. Достоинствами рассматриваемого способа являются возможность использования широкого ассортимента недефицитной и недорогой присадочной проволоки, возможность восстановления поверхностей с достаточно большим интервалом износов – от 0,2 до 1 мм и более, минимальные припуски на последующую механическую обработку наплавленных поверхностей, экологическая чистота и благоприятные условия работы оператора-наплавщика и др.

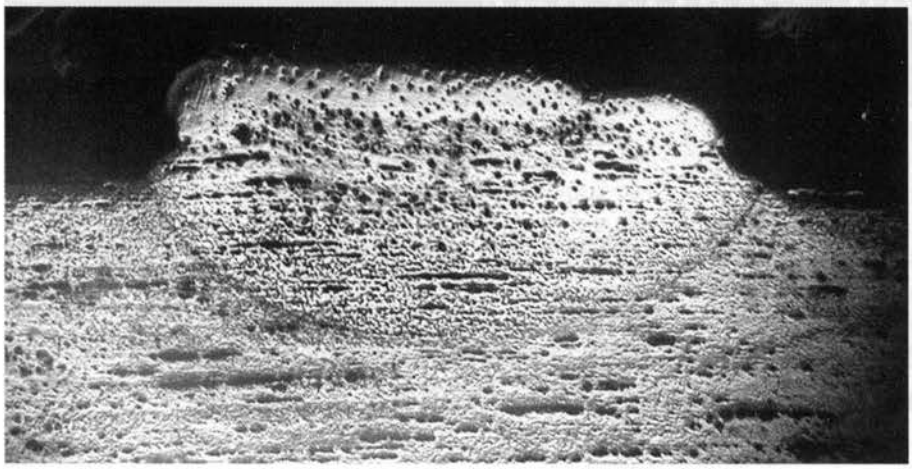
В большинстве работ по ЭКН приведены результаты исследований технологических особенностей наплавки, влияния режимов наплавки на качество металлопокрытия и т.д. Наиболее полные исследования в этом направлении были выполнены Ю.В. Клименко [1]. Менее исследованными остаются свойства и структура формируемых ЭКН металлопокрытий из углеродистых и особенно легированных сталей.

Особенности структуры металлопокрытий, сформированных ЭКН

Структурные превращения при ЭКН подчиняются общим термомеханическим закономерностям электроконтактной сварки, однако процесс имеет и характерную специфику, которую необходимо учитывать при изучении формирования металлопокрытия рассматриваемым способом.

• При нагреве методом электросопротивления тепловая энергия выделяется как в местах контакта проволоки с поверхностями детали и ролика-электрода, так и в самом присадочном металле. При нагреве внутренним источником тепла происходит ускоренное превращение перлита углеродистых сталей в аустенит.

• Нагрев и охлаждение присадочного металла и *зоны термического влияния* (ЗТВ) происходят с большими скоростями. В условиях ЭКН продолжительность пребывания металла при температуре выше Ac_3 очень мала, поэтому металлопокрытие и ЗТВ имеют резко выраженную неоднородность вследствие ограниченного протекания диффузионных процессов.



а)

б)

Рис. 1. Макроструктуры (×25) одиночных сварных валиков:
а – проволока Нп-65; *б* – проволока Нп-30ХГСА

• Формирование сварного соединения сопровождается термомеханическим воздействием на проволоку со стороны ролика-электрода и со стороны вала, что приводит к большим пластическим деформациям присадочного металла, дроблению структуры.

• При наплавке валов по винтовой линии с перекрытием смежных сварных валиков в металлопокрытии чередуются структуры закалки, полного и частичного отпуска.

Структура одиночных наплавленных валиков

На рис. 1 приведены макроструктуры единичных площадок металлопокрытия. Результаты замеров микротвердости по сечениям единичных площадок наплавленного металла и ЗТВ показаны на рис. 2, *а*. Микротвердость наплавленного металла равна 9,2 ГПа для углеродистой проволоки Нп-65 (ГОСТ 10543–98) и 8,1 ГПа для легированной присадочной проволоки Нп-30ХГСА (тот же ГОСТ). Поверхностная твердость одиночного валика постоянна по его длине и ширине. При наплавке проволоки Нп-65 значение поверхностной твердости составляет 63...65 HRC, что близко к предельному значению для данного материала.

Металлопокрытие имеет структуру мелкоигольчатого мартенсита с присутствием остаточного аустенита. Мелкоигольчатость наплавленного металла объясняется термомеханическим характером циклов наплавки. В ЗТВ основного металла детали структура переходит в троосто-мартенситную, трооститную и сорбитную. Граница раздела ЗТВ и основной перлитно-ферритной структуры стали 45 или стали 30ХГСА – четкая, состоящая из мелких зерен феррита. В наплавленном одиночном валике отсутствуют дефекты в виде пор, трещин и несплошностей.

Зона сварного соединения при ЭКН

На рис. 3 приведены фотографии зон соединения, полученных при различных условиях наплавки. Вследствие недостаточного тепловыделения соединения на

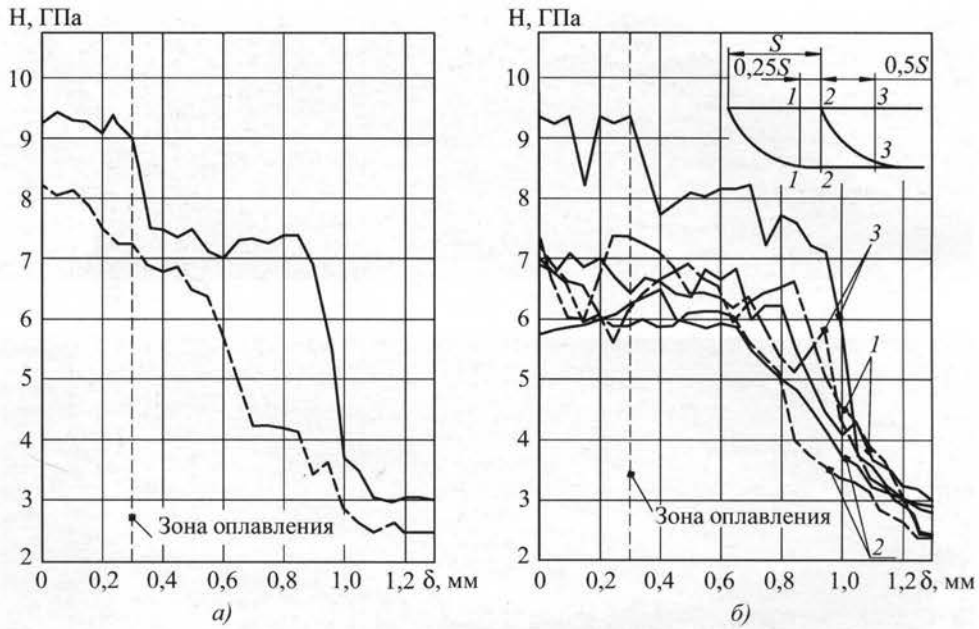


Рис. 2. Распределение микротвердости H наплавленного слоя и ЗТВ по толщине слоя δ:
а – при наплавке единичного валика; *б* – при наплавке по винтовой линии (сплошная линия – проволока Нп-65; пунктирная – проволока Нп-30ХГСА); кривые *1–3* соответствуют сечениям *1–1*, *2–2* и *3–3*

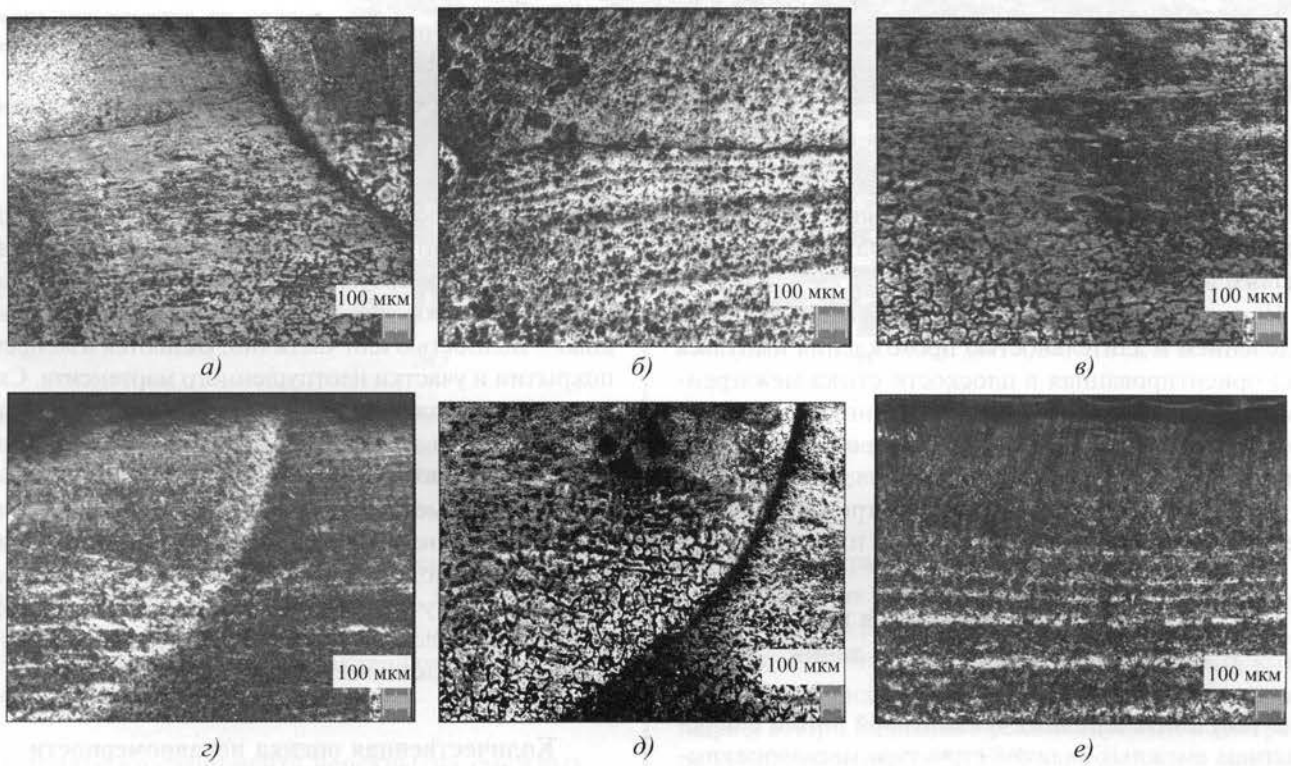
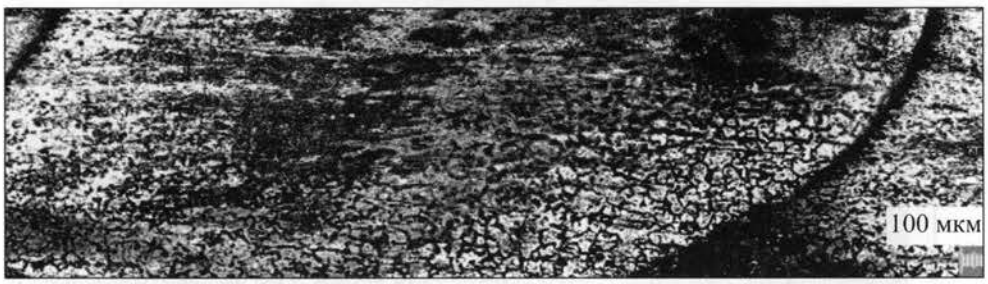


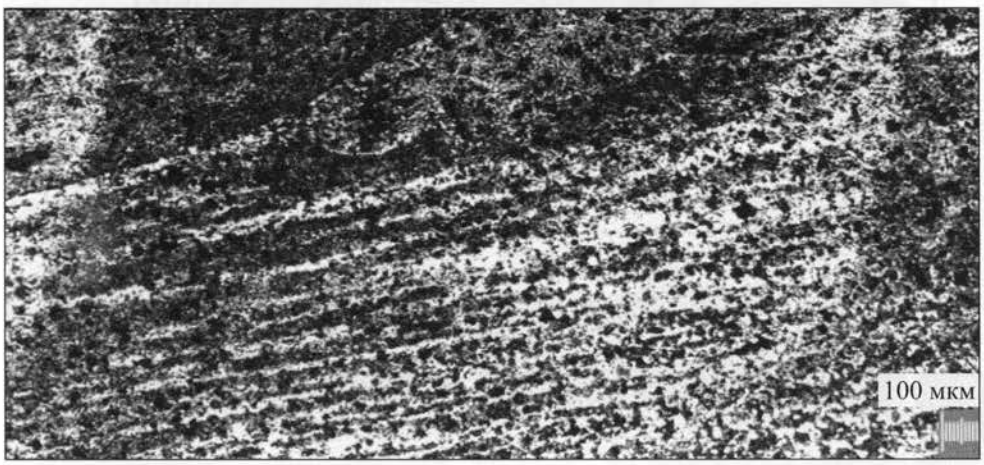
Рис. 3. Зоны соединения, полученные при различных условиях наплавки (*а, в, д* – наплавка проволоки Нп-65 на сталь 45; *б, г, е* – проволоки Нп-30ХГСА на сталь 30ХГСА):
а, б – I = 5,0 кА, F = 1,75 кН, $t_и$ = 0,04 с; *в, г* – I = 8,5 кА; F = 1,75 кН, $t_и$ = 0,02 с; *д, е* – I = 7,2 кА, F = 1,3 кН, $t_и$ = 0,04 с

рис. 1, *а* – некачественные, в зоне стыка явно просматривается неразрушенная оксидная пленка.

Условия формирования соединений на рис. 1, *б* характеризуются повышенным усилием на ролике и малой длительностью прохождения импульса тока. При данном режиме наплавки оксидная пленка в зоне стыка оказалась разрушенной, но общих зерен в контакте не образовалось, так как объемное взаимодействие основного и присадочного металлов произошло не в полной мере и ограничилось образо-



а)



б)

Рис. 4. Микроструктуры наплавленного на оптимальном режиме металла и ЗТВ в пределах одного валика:
а – проволока Нп-65; *б* – проволока Нп-30ХГСА

ванием химических связей. Произошла релаксация напряжений, необходимая для сохранения установившихся связей.

При наплавке на режимах с оптимальным тепловыделением и длительностью прохождения импульса тока ориентированная в плоскости стыка межзеренная граница мигрирует, диффузионные процессы протекают более полно. В зоне стыка образуются общие для соединяемых металлов зерна, сама граница на фотографиях (рис. 3, *в*) не просматривается. Такое соединение отличается повышенной пластичностью.

Структура металлопокрытия и ЗТВ при наплавке по винтовой линии

В результате наплавки по винтовой линии с перекрытием смежных валиков структура металлопокрытия имеет ярко выраженную неоднородность (рис. 4). При повторном тепловом воздействии ранее наплавленный металл в зависимости от удаленности от последующего сварного валика может нагреваться до различных температур. Так, часть металла на участках около стыков нагревается выше Ac_3, а более удаленные объемы присадочного металла нагреваются ниже критических температур. Верхние слои, перекрытые сверху последующим смежным валиком, интенсивно охлаждаются с переходом тепла в массивный медный ролик, а скорости охлаждения нижележащих слоев (преимущественно в деталь) значительно ниже. Мартенсит менее нагретых участков валика вследствие разного теплового воздействия отпускается неодинаково – полностью или частично. Остаются в металлопокрытии и участки неотпущенного мартенсита. Сказанное подтверждается результатами измерений микротвердости в наплавленных по винтовой линии сварных валиках и в ЗТВ (рис. 2, *б*).

Структурные составляющие металлопокрытия и ЗТВ показаны на рис. 5. При применении легированной присадочной проволоки структура наплавленного металла получается более однородной, что авторы объясняют положительным влиянием легирующих добавок на прокаливаемость стали.

Количественная оценка неравномерности структуры

О твердости металлопокрытия можно судить по результатам ее измерений на приборе Роквелла ТК-2. Расстояние между центрами двух соседних отпечатков не должно превышать 3 мм. Для того чтобы оценить распределение твердости по ширине наплавленного валика металлопокрытия, ее измеряли в 12 равноотстоящих точках по направляющей цилиндрического образца. Такая методика измерений позволя-

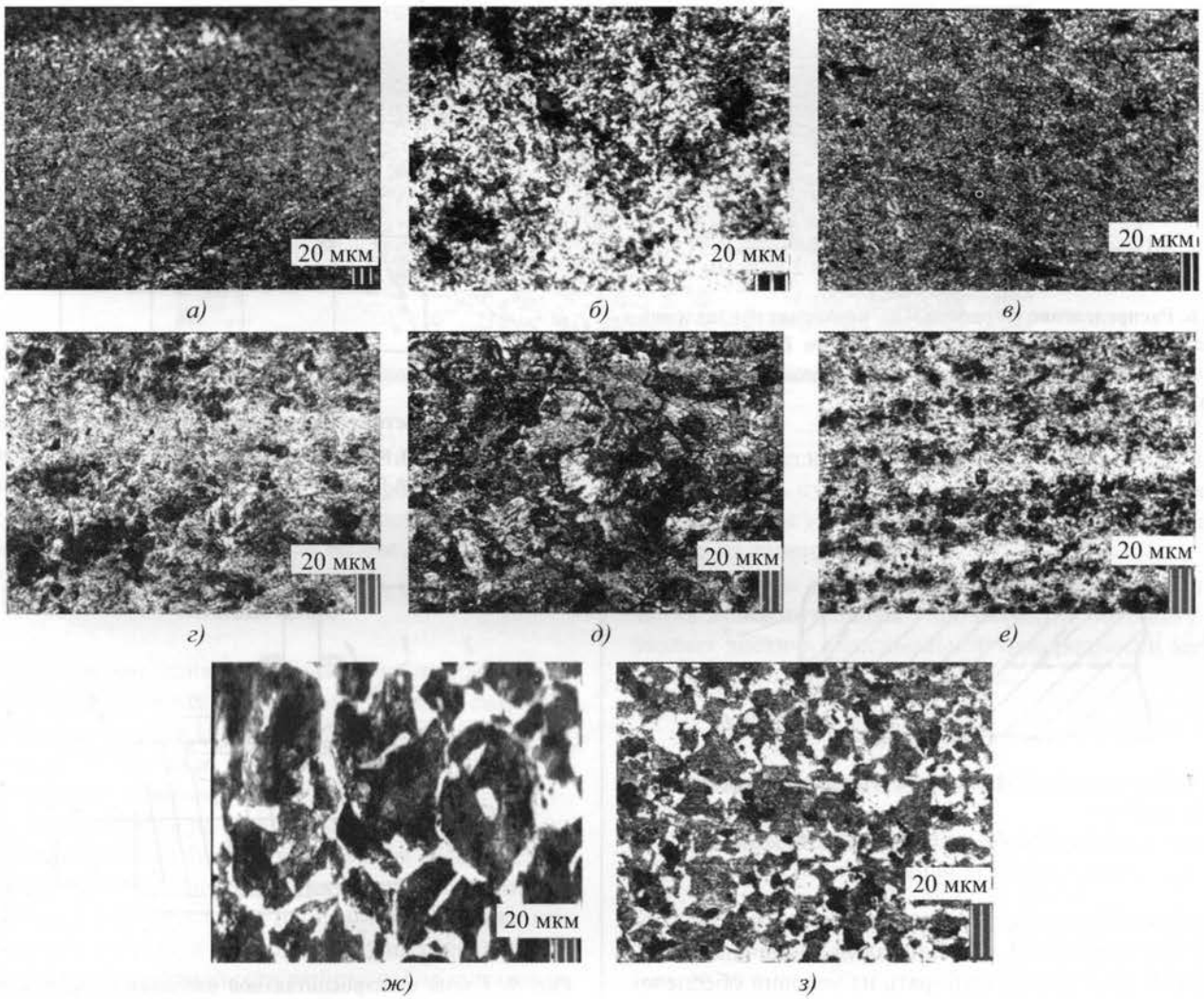


Рис. 5. Структурные составляющие металлопокрытия и ЗТВ:
а, б – мартенсит закалки; *в, г* – троостомартенсит; *д, е* – структура переходной зоны; *ж, з* – ферритоперлитная структура основного металла (*а, в, д, ж* – наплавка проволоки Нп-65 на сталь 45; *б, г, е, з* – проволоки Нп-30ХГСА на сталь 30ХГСА)

ет построить графики изменения твердости по всем зонам – закалки, отпуска и т.д. (рис. 6). Коэффициент вариации твердости ν (вокруг среднеарифметического значения) вполне характеризует неоднородность структуры металлопокрытия.

Влияние коэффициента перекрытия смежных валиков на структуру металлопокрытия

Известно, что из технологических параметров режима ЭКН наиболее существенное влияние на неоднородность структуры металлопокрытия оказывает шаг наплавки по винтовой линии. Степень перекрытия смежных сварных валиков по их ширине оценивается коэффициентом (рис. 7)

$$K_п = П/B = (B-S)/B = 1-S/B,$$

где $П$ – перекрытие смежных валиков;

B – ширина наплавленного валика;

S – шаг наплавки по винтовой линии.

Экспериментально найденная зависимость коэффициента вариации ν от коэффициента $K_п$ показана на рис. 8. При наплавке с рекомендуемым в литературе [1] перекрытием 25...30 % формируется наиболее неоднородная структура. По графику видно, что на однородность структуры можно влиять двумя способами – уменьшая или увеличивая значение $K_п$, для чего необходимо изменять шаг наплавки S.

При наплавке с малыми коэффициентами перекрытия $K_п$ основную часть структуры наплавленного металла составляет структура закалки. Зона отпуска имеет небольшую ширину. Увеличение шага наплавки ограничивается значением коэффициента $K_п \geq 0$. В противном случае между витками металлопокры-

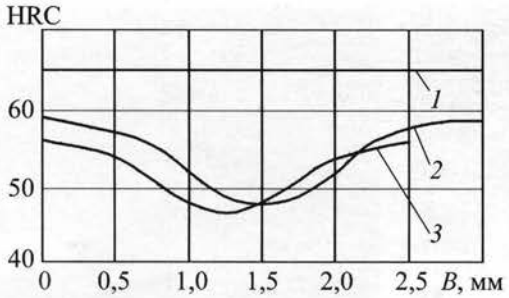


Рис. 6. Распределение твердости HRC по ширине наплавленного валика *B* из проволоки Нп-65 диаметром 1,8 мм:
1 – одиночный валик; *2* – наплавка с шагом 3 мм; *3* – наплавка с шагом 3,5 мм

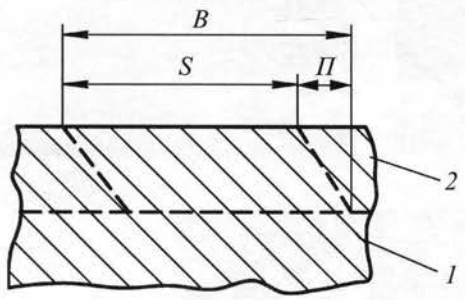


Рис. 7. Определение коэффициента перекрытия сварных валиков по ширине:
1 – основной металл; *2* – металлопокрытие

тия возникает зазор, покрытие получается несплошным. Оптимальный шаг наплавки (подача инструмента) *S* необходимо выбирать из условия обеспечения минимального (10...15)%-ного перекрытия смежных сварных валиков.

Улучшить структуру металлопокрытия можно также увеличением коэффициента $K_п$, для чего необходимо уменьшить подачу инструмента (ролика-электрода) *S*. При наплавке с большими коэффициентами $K_п \geq 0,3$ основными структурами наплавленного металла являются структуры полного и частичного отпуска. Однако при ЭКН возможности уменьшения шага наплавки весьма ограничены. Объясняется это тем, что формируемый валик самоустанавливается по ранее наплавленному смежному валику, а при уменьшении подачи ролика-электрода присадочная проволока, обгоняя инструмент, из-под него выскальзывает.

Разработанный авторами способ электроконтактной наплавки с уменьшенным шагом [2, 3] позволяет улучшить структуру металлопокрытия. Сущность способа показана на рис. 9. Ограничитель деформации в форме кольца надевается на наплавляемый вал, подводится к зоне сварки и перемещается в направлении наплавки вдоль оси вала вместе с движением подачи *S* инструмента. Такое кольцо, как и ролик-электрод,

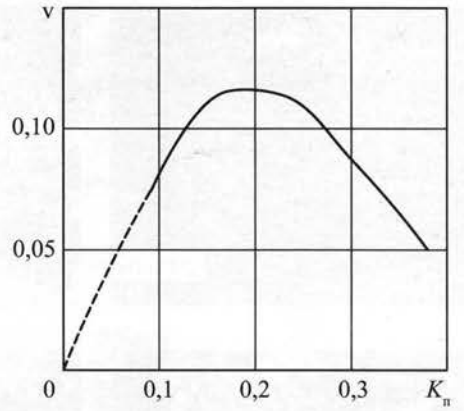


Рис. 8. Зависимость неоднородности структуры (коэффициента вариации ν) от перекрытия (коэффициента перекрытия $K_п$) смежных валиков по ширине

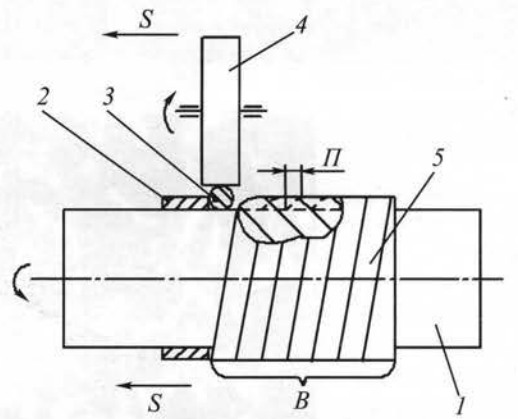


Рис. 9. Схема электроконтактной наплавки с уменьшенным шагом:
1 – вал; *2* – кольцо; *3* – присадочная проволока; *4* – ролик-электрод; *5* – валик металлопокрытия

жестко связано с суппортом наплавочной установки, что обеспечивает их совместное перемещение.

При наплавке с уменьшенным до 2,5 мм шагом (кривая *3* на рис. 6) перекрытие смежных сварных валиков составило 33 %, увеличилась зона отпуска, металлопокрытие получилось более однородным. В этом случае коэффициент вариации твердости ν = 0,072.

При наплавке предлагаемым способом усталостная прочность восстановленных валов возрастает на 20...25 % по сравнению с наплавкой на общепринятых режимах. Высокие значения коэффициента перекрытия $K_п$ могут быть достигнуты при ЭКН валов по двухзаходной схеме наплавки.

Применяя после наплавки дополнительные упрочняющие операции наплавленного слоя (ППД роликами, закалка с нагревом ТВЧ, электромеханическое упрочнение и др.), можно добиться макси-

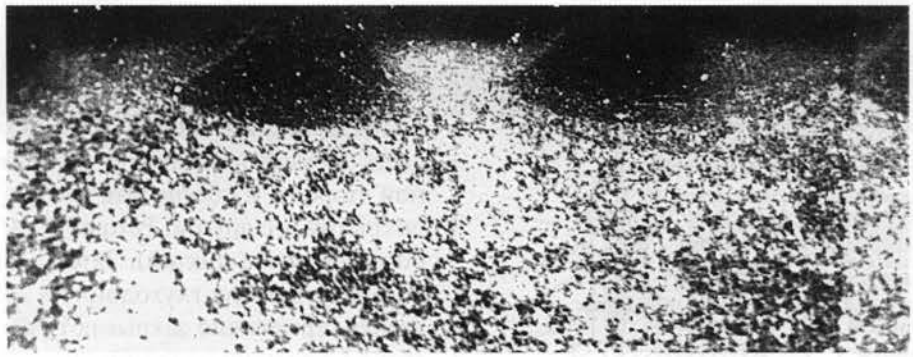


Рис. 10. Макроструктура (×25) наплавленного проволокой Нп-65 и упрочненного электромеханическим способом слоя

мально однородной структуры металлопокрытия. Макроструктура наплавленного углеродистой проволокой и затем упрочненного электромеханическим способом покрытия приведена на рис. 10.

Заключение

1. Основным условием формирования качественного и равнопрочного основному металлу сварного соединения при ЭКН является разрушение и удаление из зоны контакта плотных оксидных пленок на соединяемых поверхностях.

2. При наплавке на оптимальных режимах в стыке соединяемых поверхностей образуются общие зерна, что повышает пластичность сварного соединения.

3. Как и при всех видах наплавки валов по винтовой линии, структура металлопокрытия при ЭКН получается неоднородной, что отрицательно сказывается на циклической прочности восстановленных деталей. Сделать структуру более однородной можно, уменьшая или увеличивая перекрытие сварных валиков по их ширине.

4. Введение в технологический процесс восстановления дополнительных упрочняющих операций позволяет достичь максимальной однородности металлопокрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Клименко Ю.В.** Электроконтактная наплавка. М.: Наука, 1978. 128 с.

2. **Нафиков М.З.** Электроконтактная наплавка – эффективный способ восстановления валов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 11. С. 21–24.

3. **Пат. 2263012 РФ, МПК B 23K 11/06.** Способ электроконтактной наплавки / М.З. Нафиков, В.И. Карамов. 2005. Бюл. № 30.

А.А. Веселовский *(Орский Гуманитарно-технологический институт),*
А.Н. Завалищин *(Магнитогорский ГТУ)*

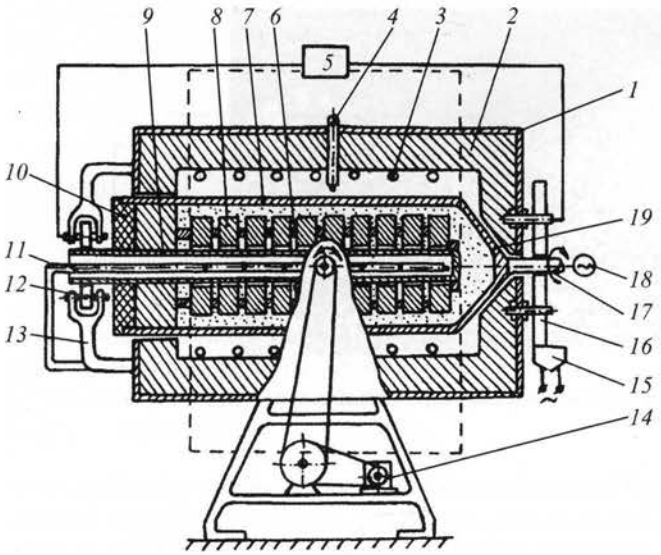
Установка для термодиффузионного упрочнения изделий типа колец

Рассмотрена модернизация установок для химико-термической обработки в целях улучшения качества получаемых термодиффузионным насыщением упрочненных слоев в деталях типа колец, втулок.

The modernization of options of chemico-thermal processing with the purpose of improvement of quality by termodiffusion saturation of the strengthened layers in the details like rings, hobs.

Для упрочнения поршневых колец компрессоров, направляющих телескопических гидроцилиндров и других изделий-аналогов из порошковых смесей контактным способом была изготовлена и в лабораторных условиях опробована установка, схема которой представлена на рисунке.

Установка имеет камеру нагрева *1* с цилиндрическим муфелем *2*, электронагревателем *3*, датчиком температуры *4* и механизмом поворота *14*. Внутри муфеля *2* установлена реторта *7*, изготовленная из жаростойкой стали и снабженная сменными передней *19* и задней *10* крышками. В задней крышке *10*, выполненной из ди-



Установка для термодиффузионного упрочнения колец из порошковой смеси контактным способом

электрического материала (керамики), закреплена глуходонная гильза *9*, расположенная по оси реторты *7* с зазором по отношению к передней крышке *19*. При этом передняя крышка *19* соединена с валом *17*, фиксируемым передними катками *16*, а глуходонная гильза *9* фиксируется задними катками *12*, установленными на задней торцевой стенке камеры нагрева *1* с помощью изолятора *13*. Вал *17* реторты *7* соединен с приводом *18* (электродвигателем), установленным на передней торцевой стенке камеры нагрева *1*.

В глуходонной гильзе *9* установлены дополнительные датчики температуры *11*, стационарно закрепленные на задней торцевой стенке камеры нагрева *1*. Передние катки *16* сопряжены с магнитострикционным вибратором *15*, установленным на передней торцевой стенке камеры нагрева *1*. Источник электропитания *5* (переменного тока) подключен к передним *16* и задним *12* каткам. Дополнительно на чертеже условно показаны детали, подвергаемые обработке *8* и промежуточные вставки *6*, установленные между деталями *8* для их равномерной обработки.

На данную установку получен патент № 60939 РФ.

Установка работает следующим образом. Камера нагрева *1* с цилиндрическим муфелем *2*, электронагревателем *3* и датчиком температуры *4* с помощью механизма поворота *14* устанавливается в вертикальное положение (на чертеже показано пунктирными линиями) при расположении реторты *7* передней крышкой вниз (при снятой задней крышке *10*). На глуходонную гильзу *9* одевают кольцевые детали *8* (из серого чугуна) вплотную друг к другу или через промежуточные вставки *6*, позволяющие защитить часть элементов деталей от будущего покрытия с одной стороны и обеспечить равномерность нанесения покрытия – с другой. Реторту *7* сверху заполняют рабочей смесью (шихтой). Затем задней крышкой *10* с насаженными на глуходонную гильзу *9* деталями *8* сверху герметично закрывают реторту *7*. Камера нагрева *1* с помощью механизма поворота *14* приводится в горизонтальное положение. Вал *17* фиксируется передними катками *16*, а глуходонная гильза *9* – задними катками *12*, изолированными от камеры нагрева *1* электроизоляторами *13*. Вал *17* реторты *7* приводится во вращательное движение приводом *18* с частотой вращения 3...10 об/мин. Внешний нагрев реторты осуществляется от муфеля электронагревателем *3*, запитываемым от регулируемого трансформатора (на чертеже не показан).

Контроль температурного режима обработки производится датчиками температуры *4*, установленными на муфеле камеры нагрева и дополнительными датчиками температуры *11*, размещенными в глуходонной гильзе *9* и стационарно закрепленными на камере нагрева. Такой контроль температуры обеспечивает равномерный нагрев по длине и сечению реторты *7*, что гарантирует повышение качества обработки изделий. При внешнем нагреве реторты, вращающейся на передних *16* и задних катках *12*, происходит химико-термическая обработка деталей *8*.

При наложении низкочастотных колебаний от вибратора *15* на реторту через передние катки или их оси (на чертеже не обозначены) в ней, дополнительно к перемешиванию при вращении, возникает виброкипящий слой. Виброожижение осуществляется с частотой вертикальной вибрации реторты *7* в диапазоне 15...25 Гц и с амплитудой 1...3 мм. Виброкипящий слой позволяет принудительно подводить активные среды к насыщаемой поверхности, увеличивая скорость насыщения, и интенсифицировать диффузионное поверхностное легирование. При этом обеспечиваются высокий уровень газопроницаемости шихты и ее равномерное распределение по реакционному объему.

Данная установка имеет температурный предел работы порядка 1200...1250 °С, что связано с термической стойкостью нагревательных элементов.

УДК 621.791:621.771

В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, Д.Ю. Донцов, О.В. Слаутин, В.Н. Арисова *(Волгоградский ГТУ)*

Формирование диффузионной прослойки в титаностальном композите

Исследовано влияние температурно-временных условий нагрева сваренного взрывом композита титан ВТ1–0+сталь 20 на фазовый состав диффузионной прослойки, формирующейся на его межслойной границе. Показано, что после нагрева до 800 °С она состоит из α+α'-Ti, твердого раствора железа в титане и обезуглероженной зоны. При нагреве в интервале температур 900...1000 °С в состав прослойки входят игольчатая α+α'-Ti структура, интерметаллиды Fe_2Ti и FeTi, карбид титана TiC, твердый раствор титана в α-Fe и обезуглероженная зона.

There was done scientific research onto temperature and time conditions of heating the composite titanium BT1–0+steel 20 welded by means of explosion on phase composition of diffusion layer forming on the interlaminar boundary. There was shown that after its heating to 800 °C it consists of α+α'-Ti, solid solution of iron in titanium and decarbonized area. When it is heated at the temperature range 900...1000 °C, its composition is the following one: acicular α+α'-Ti structure, intermetalloids Fe_2Ti and FeTi, titanium carbide TiC and solid solution of titanium in α-Fe and decarbonized area.

Быстротечность сварки взрывом ограничивает процесс образования соединения двумя стадиями – созданием физического контакта и химическим взаимодействием, при котором успевает пройти только электронное взаимодействие контактирующих металлов. Диффузионные же процессы подавляются, не успев развиться [1]. По этой причине в сваренных на оптимальных режимах титаностальных соединениях отсутствуют хрупкие фазы и реализуется равнопрочность основному металлу. Превышение режимов относительно оптимальных приводит к образованию в зоне соединения оплавленных участков твердостью H_{50} = 900 МПа, состоящих из интерметаллида Ti–Fe и твердого раствора β-Ti с параметрами решетки соответственно 2,98 и 3,16 Å (иногда в них выявляется и интерметаллид $TiFe_2$), в химический состав которых входят 33...35 % Fe и 67...65 % Ti. Увеличение их содержания за счет варьирования трех основных параметров (скорости точки контакта $v_к$, скорости v_c и массы m_c соударения) снижает прочность сварного соединения [2].

Различными авторами [3, 4], исследовавшими структуру и свойства оплавленного металла, установлено следующее.

1. Микротвердость хрупкой фазы, образующейся при сварке взрывом титана со сталью, не зависит от того, превышением какого параметра сварки достигнуто ее образование.

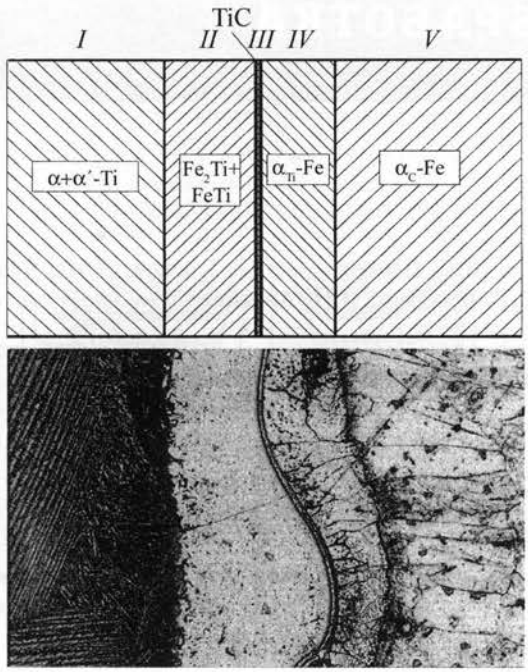
2. Несмотря на многообразие форм и размеров участков хрупкой фазы (размеры колеблются от нескольких десятков мкм до 2...3 мм) и независимо от места расположения (в центре или на периферии), микротвердость в пределах каждого участка одинакова и равна 8800...9400 МПа. Эта закономерность сохраняется при сварке взрывом различных сплавов титана со сталями.

3. Твердость хрупкой фазы несколько снижается при нагреве выше 700 °С и увеличении времени выдержки.

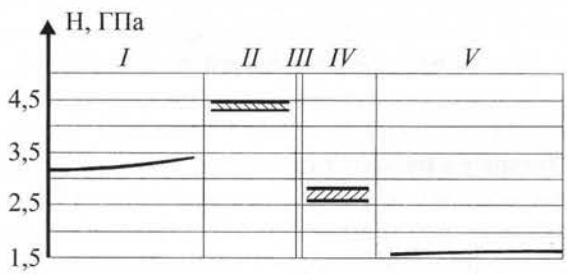
4. Хрупкая фаза появляется на тех участках, где в процессе пластической деформации при формировании волнового профиля выделяется такое количество тепла, которое способно в данных условиях расплавить соединяемые металлы.

5. Включения хрупкой фазы размером более 1 мм имеют характерную литую структуру дендритного строения с усадочной раковиной.

Тем не менее, даже в том случае, если сварное соединение качественное, в процессе последующих технологических или эксплуатационных нагревов (выше 600 °С) оно может потерять работоспособность в результате образования на границе раздела металлов диффузионной прослойки. После нагрева при 700...1000 °С прочность соединений Ti со сталями практически падает до нуля вследствие возникнове-



а)



б)

Рис. 1. Схема диффузионной зоны в титаностальном композиционном материале после термообработки (*а*) и микротвердость ее составляющих (*б*)

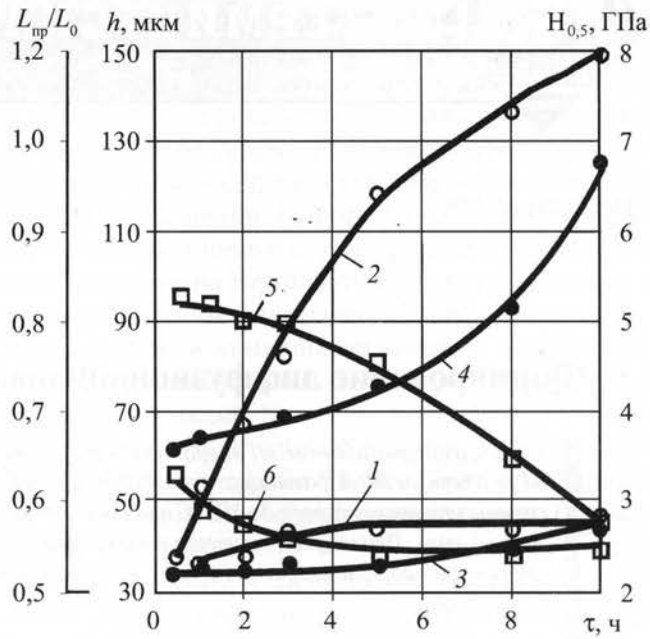


Рис. 2. Изменение толщины *h* (*1*, *2*), относительной длины $L_{пр}/L_0$ (*3*, *4*) и микротвердости $H_{0,5}$ (*5*, *6*) диффузионной (игольчатой) прослойки в композите сталь 20–ВТ1–0 в зависимости от времени термообработки τ при температуре, °С:
1, *3*, *5* – 750 и *2*, *4*, *6* – 850

ния в этой прослойке микротрещин и нарушения когерентного соответствия между кристаллическими решетками матрицы исходных фаз и прослойки [5].

В настоящей работе при проведении исследований применяли современное оборудование и компьютерное программное обеспечение: рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, микротвердомер ПМТ-3М, вакуумная печь СВШЛ 0,6-2/16, материаловедческий агрегатный микроскоп Olympus BX61 с программным пакетом "AnalySIS" фирмы Soft Imaging System GmbH.

При исследовании микроструктуры титаностальных соединений состава титан ВТ1–0+сталь 20 установлено, что в процессе их нагрева до температур выше 800 °С образуется многослойная диффузионная зона. После термообработки при 1000 °С в течение 10 ч она состоит из пяти слоев (рис. 1). Качественный фазовый рентгеноструктурный анализ показал, что на границе раздела образуется прослойка белого цвета, состоящая из интерметаллидов Fe_2Ti и FeTi твердостью 4,3...4,5 ГПа. Со стороны стали к ней примыкает тонкая прослойка TiC. Со стороны титана – игольчатая α+α′-Ti структура (определенная по характерному раздвоению рентгеновских линий), твердость которой уменьшается с удалением от границы раздела с 3,4 до 3,2 ГПа. В стальном слое образуется твердый раствор титана в α-Fe твердостью 2,2...2,4 ГПа. Далее зафиксирован обезуглероженный слой с зернами, вытянутыми в перпендикулярном границе соединения направлении.

Установлено, что при повышении температуры термообработки образование составляющих диффузионную зону прослоек происходит последовательно. При температуре 750 °С и выдержке в течение 1 ч в местах прохождения максимальной деформации образуется игольчатая прослойка α+α′-Ti, толщина и относительная протяженность которой увеличивается с ростом времени термообработки от 37 до 46 мкм и от 0,51 до 0,56 мкм соответственно (рис. 2). Повышение температуры до 850 °С приводит к ее дальнейшему росту, толщина прослойки увеличивается до 150 мкм, а относительная протяженность ($L_{пр}/L_0$ – отношение длины прослойки к исходной длине) – до единицы. Одновременно происходит снижение твердости от 5,2 до 2,8 ГПа (при 750 °С) и от 3,5 до 2,6 ГПа (при 850 °С).

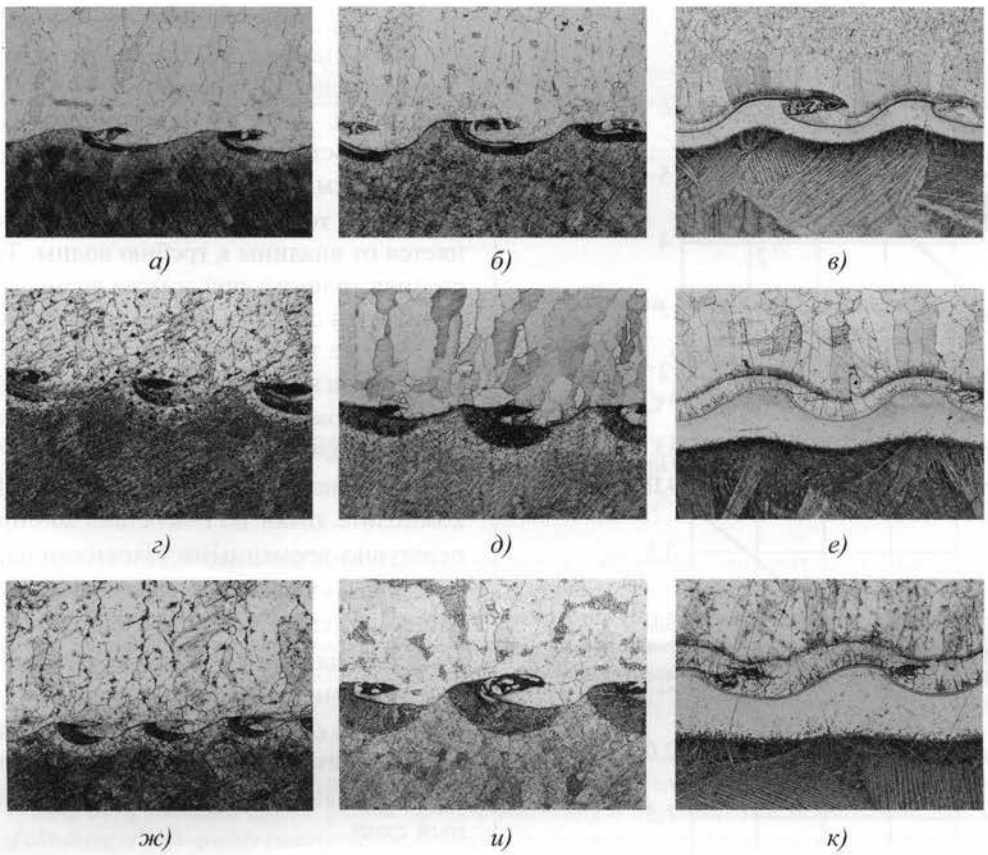


Рис. 3. Микроструктура (×100) зоны соединения ВТ1–0–сталь 20 после термообработки при температурах (*а*, *г*, *ж* – 750, *б*, *д*, *и* – 850 и *в*, *е*, *к* – 1000 °С) и времени выдержки (*а*, *б*, *в* – 1 ч; *г*, *д*, *е* – 5 ч; *ж*, *и*, *к* – 10 ч)

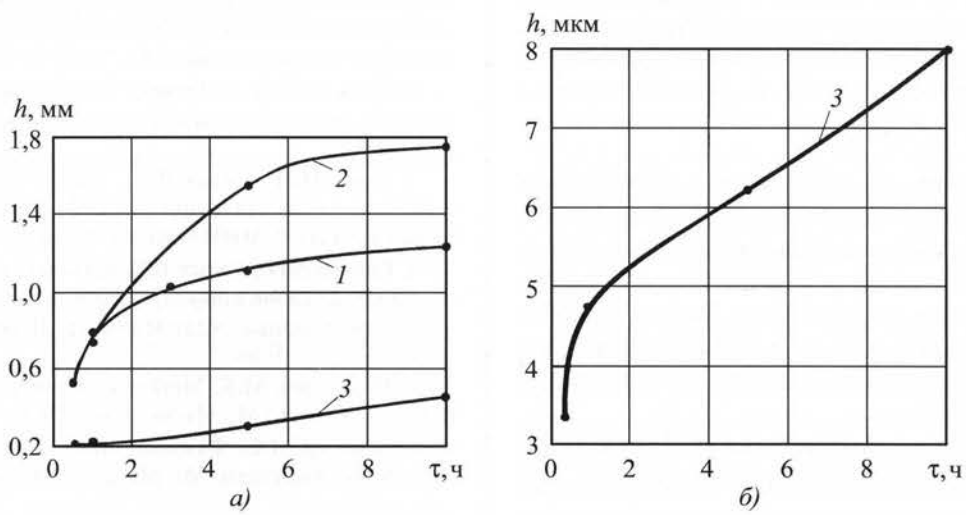


Рис. 4. Изменение толщины обезуглероженной зоны (*а*) и толщины прослойки TiC в композите сталь 20–ВТ1–0 в зависимости от времени термообработки τ при температуре, °С:
1 – 750, *2* – 850 и *3* – 1000

Вокруг игольчатой прослойки располагается зона твердого раствора железа в титане с параметрами решетки a = 2,93 и c = 4,65 Å и твердостью около 5 ГПа.

Обезуглероженная зона толщиной 0,73 мм (рис. 3) проявляется после термообработки при 750 °С в течение 1 ч. Увеличение времени выдержки до 10 ч приводит к ее росту до 1,19 мм (рис. 4, *а*). При 850 °С

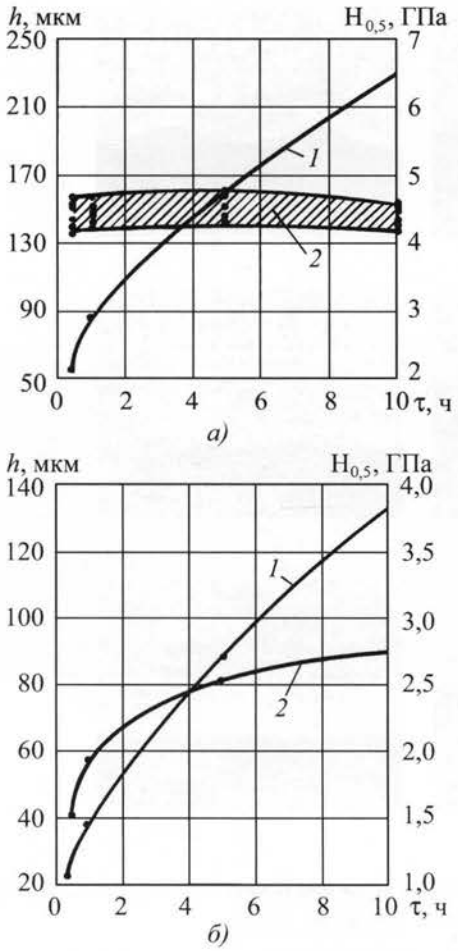


Рис. 5. Изменение средней толщины *h* (*1*) и микротвердости $H_{0,5}$ (*2*) белой интерметаллидной прослойки (*а*) и твердого раствора Ti в α-Fe в композите сталь 20–ВТ1–0 в зависимости от времени термообработки τ при 1000 °С

прослеживается та же тенденция с изменением толщины от 0,75 до 1,73 мм.

При 1000 °С за счет замедления диффузионной подвижности углерода [6] интенсивность роста обезуглероженной зоны уменьшается. Четкая граница игольчатой прослойки при этом не наблюдается и о толщине прослойки можно судить только по изменению микротвердости.

Толщина карбидо-интерметаллидных прослоек с увеличением времени термообработки растет, при этом их твердость остается неизменной и составляет 4,3...4,7 ГПа (рис. 5). После получасовой выдержки толщина слоя TiC составляет 3,3 мкм, а после 10 ч – 8 мкм (рис. 4, *б*). Толщина прослойки интерметаллидного состава увеличивается соответственно с 60 до 230 мкм (см. рис. 5, *а*).

В стали толщина прослойки твердого раствора меняется от впадины к гребню волны. Тем не менее, ее средняя толщина при том же времени выдержки увеличивается с 23 до 135 мкм (рис. 5, *б*), одновременно растет и ее твердость – от 1,5 до 2,65 ГПа – за счет увеличения концентрации титана в твердом растворе.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие **выводы.**

1. Фазовый состав диффузионной прослойки в композите титан ВТ1–0+сталь 20 определяется температурно-временны́ми условиями нагрева. При температурах до 800 °С она состоит из α+α′-Ti, твердого раствора железа в титане и обезуглероженной зоны.

2. При нагреве в интервале температур 900...1000 °С диффузионная прослойка состоит из пяти слоев: игольчатая α+α′-Ti структура, прослойка, состоящая из интерметаллидов Fe_2Ti и FeTi, тонкая прослойка TiC, твердый раствор титана в α-Fe и обезуглероженный слой.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Карташкин Б.А., Каракозов Э.С., Шоршоров М.Х.** О кинетике процесса образования соединения при сварке в твердом состоянии однородных металлов // Физика и химия обработки металлов. 1968. № 3. С. 113–122.

2. **Трыков Ю.П., Шморгун В.Г.** Свойства и работоспособность слоистых композитов: Монография / Волгоград, 1999. 190 с.

3. **Казак Н.Н., Седых В.С., Трыков Ю.П.** Свойства соединений титан–сталь при сварке взрывом // Сб. "Новое в сварке взрывом", ЦИНТИхимнефтемаш. М., 1966.

4. **Соннов А.П., Седых В.С.** Количественная оценка оплавления металлов при сварке взрывом // Сварка взрывом и свойства сварных соединений: тр. ВПИ. Вып. 2. Волгоград, 1975. С. 39–46.

5. **Шоршоров М.Х.** Металловедение сварки стали и титановых сплавов. М.: Наука, 1965. 336 с.

6. **Блантер М.Е.** Фазовые превращения при термической обработке стали. М.: Металлургиздат, 1962.

АНОНС

Читайте в следующем номере журнала:

Лебедев В.А., Чумак И.В. Кинетическая модель упрочнения поверхностного слоя деталей виброударными методами ППД.

УДК 621.9.047

Г.М. Фатыхова *(Казанский энергетический университет),*
В.П. Смоленцев *(Воронежский ГТУ),*
М.А. Уваров *(Воронежский механический завод)*

Динамическая модель формирования покрытий при комбинированной обработке

Рассмотрен механизм получения качественных покрытий, обеспечивающих восстановление размеров изношенных деталей без нагрева изделия с использованием комбинированной электроэрозионно-химической обработки. Проведенные исследования позволили предложить способ формирования качественных покрытий, наносимых на заготовку, при восстановлении размеров чугунных изделий путем расчетного сочетания слоев из стали и чугуна. Показаны пути повышения прочности сцепления слоев многослойных покрытий. Полученные зависимости позволяют проектировать технологические процессы комбинированного восстановления чугунных заготовок при износе до 1,5...2,0 мм.

The mechanism of obtaining of high-quality coatings which enable to recover dimensions of worn-out parts without product heating using combined electric erosion chemical machining is discussed. Due to the carried out research, the method of obtaining of high-quality coatings applied to blanks during recovery of dimensions of cast-iron products by means of design combination of steel and cast-iron layers is offered. Methods of adhesion increase between layers for multilayer coatings are shown. The received dependences enable to design processes of combined recovery of cast-iron blanks when the wear value is up to 1,5...2,0 mm.

В процессе ремонта и восстановления геометрических размеров и свойств деталей машин необходимо нанести слои материалов, толщина которых соизмерима с величиной износа, а эксплуатационные характеристики не ниже предусмотренных в документации на новое изделие.

Исследования последних лет показали, что наиболее эффективным способом получения слоев с требуемыми параметрами является электроэрозионное нанесение покрытия из металлов, обладающих высокой износостойкостью. Главным преимуществом нового способа является получение покрытий толщиной до 1,5...2 мм без общего нагрева обрабатываемой заготовки. Последнее позволяет восстановить размеры изношенных участков деталей и исключить коробление элементов из-за тепловых деформаций. Такой процесс достаточно хорошо освоен в ремонтных организациях при восстановлении стальных деталей однородными материалами. Однако в транспортном, сельскохозяйственном машиностроении, при эксплуатации гидротехники используют чугунные, титановые детали, а также изделия из цветных сплавов, которые также требуют восстановления.

Попытки получить качественные покрытия из чугунных материалов по чугуну оказались неудачными, так как при высоком содержании углерода в материалах наблюдается отбеленный слой с большим количеством микротрещин, что делает ремонт неэффективным. Для управления качеством покрытий понадобилось разработать модель формирования слоев, что позволило создать эффективный технологический процесс восстановления чугунных изделий.

Электроэрозионное нанесение покрытия обычно происходит на воздухе, который является слабым диэлектриком. По [1] диэлектрическая постоянная воздуха в 10...15 раз ниже по сравнению с дистиллированной водой. Поэтому в процессе нанесения покрытия на металлы импульсными разрядами может наблюдаться электрохимическая составляющая, вызывающая "стекание" заряда в период наполнения конденсаторов (при RC-схеме генератора). По [2] в зарядном устройстве теряется до 50 % энергии.

Ниже приведены основные этапы процесса нанесения покрытий на металлическую основу, в том числе на чугунные заготовки.

На первом этапе происходит зарядка конденсаторов генератора импульсов. По [2] длительность им-

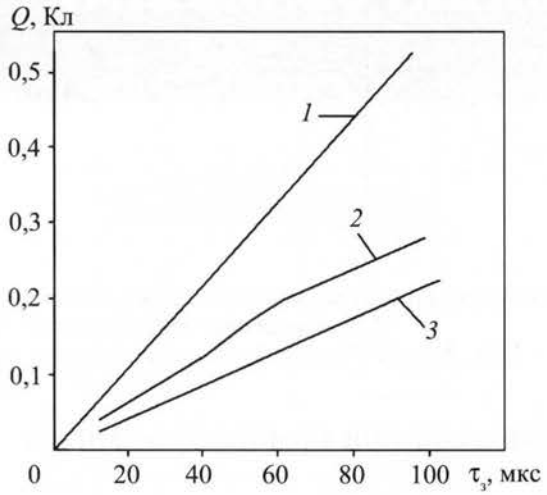


Рис. 1. Изменение электрического заряда Q на конденсаторах в зависимости от времени зарядки $\tau_з$:
1 – теоретический заряд на конденсаторах (без учета потерь на утечки); *2* – заряд в конце цикла зарядки; *3* – потери заряда на утечки в период зарядки конденсаторов

пульса $\tau_и$ зависит от технологических режимов и составляет 50...150 мкс:

$$\tau_и = \frac{2{,}3RC\lg\dfrac{u_0}{u_0 - u_{пр}}}{\eta_и}, \qquad (1)$$

где R – сопротивление промежутка, определяемое по закону Ома через удельное сопротивление в воздушном зазоре между электродами с известной площадью рабочего сечения и зазором;

C– предельная емкость конденсаторов генератора, рассчитывается вместе с режимами обработки;

$u_{пр}$ – напряжение пробоя воздушного промежутка, зависит от рабочей среды. Для воздуха $u_{пр} = (0{,}4...0{,}6)u_0$;

$\eta_и$ – коэффициент потерь электрического заряда:

$$\eta_и = \frac{Q_1}{Q_2}, \qquad (2)$$

где Q_1 – заряд на конденсаторах при расчетном времени их зарядки;

Q_2 – полный заряд конденсаторов, как показано в [2] $\eta_и \approx 0{,}5$.

По [2] время зарядки $\tau_з$ составляет $(0{,}8...0{,}9)\tau_и$.

Калориметрическим методом можно оценить заряд при разной длительности процесса.

На рис. 1 приведен цикл зарядки конденсаторов с учетом потерь на утечки. Видно, что фактические потери составляют до 50 % величины заряда. При малом времени зарядки часть заряда может восстанавливаться за счет наведенного электромагнитного поля

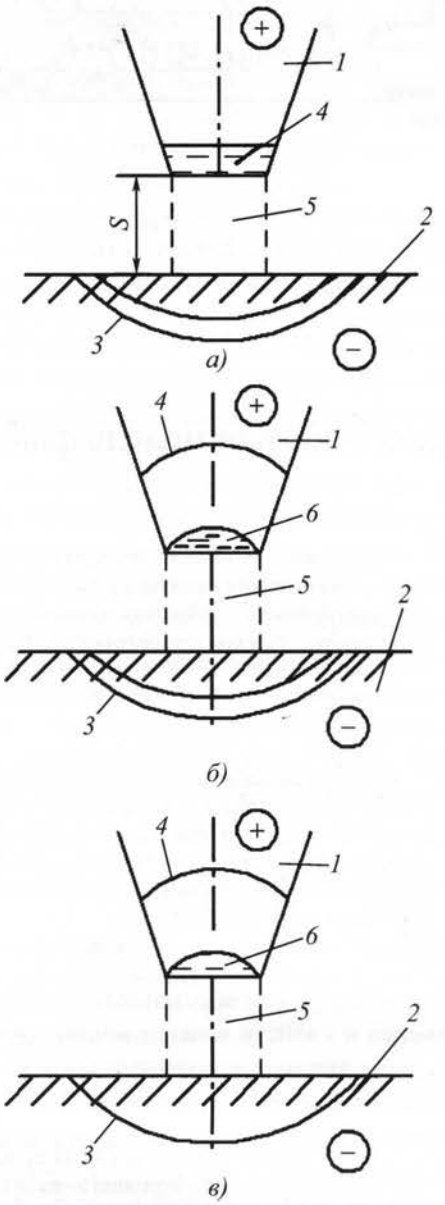


Рис. 2. Формирование зоны расплавления на аноде:
а – стекание заряда в процессе накопления энергии в конденсаторе; *б* – пробой зазора S; *в* – образование зоны перегретого металла на аноде; *1* – анод-инструмент; *2* – катод-заготовка; *3* – изотерма на катоде; *4* – зона перегрева на аноде; *5* – канал проводимости в зазоре; *6* – жидкий металл

от предшествующего импульса, поэтому сумма остаточного заряда утечки может оказаться больше теоретически рассчитанной величины (кривые *1–3* на рис. 1).

После достижения напряжения пробоя наступает разряд между электрод-инструментом (анодом) и заготовкой (катодом) – это второй этап процесса (рис. 2).

За счет стекания заряда в процессе разрядки конденсаторов происходит нагрев анода (зона нагрева *4*

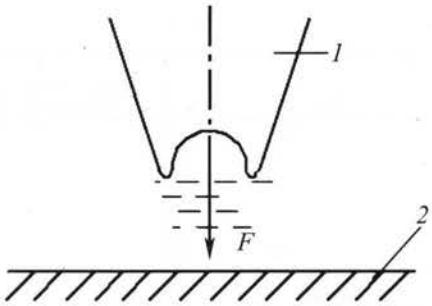


Рис. 3. Выброс перегретого металла из лунки на инструменте

на рис. 2). Катод *1* и анод *2* расположены на расстоянии до 30 мкм и между ними происходит обмен тепловой энергией (изотермы *3* на катоде на рис. 2).

Доля энергии импульса равна 5 Дж без учета потерь на теплопередачу. Температуру нагрева t_2 можно оценить по зависимости

$$t_2 = \frac{Q + Cmt_1}{Cm}, \qquad (3)$$

где Q – количество тепловой энергии импульса;

C – удельная теплоемкость материала (для стали $C = 460\ \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot{}^\circ\text{C}}$);

m – масса зоны *4* (см. рис. 2) на аноде;

t_1 – температура окружающей среды.

Расчеты по формуле (3) показывают, что температура в зоне локального нагрева не превышает 310...320 К. Однако такой нагрев позволяет устранить следы влаги на поверхности и исключить нарушение процессов покрытия в зонах *3* и *4* из-за появления перегретого пара в процессе разряда.

По мере нарастания напряжения на электродах пространство в зазоре S ионизируется и образуется канал проводимости *5* (рис. 2, *а*). Через канал *5* (рис. 2, *б*) начинается разряд между анодом *1* и катодом *2*. При этом идет интенсивный нагрев анода и катода с образованием на аноде *1* зоны расплавленного металла *6*. Изотермы *3* и *4* также смещаются в сторону нагрева вплоть до получения на катоде жидкого металла (рис. 2, *б*). Время разряда составляет несколько микросекунд, но плотность энергии здесь может достигать сотен тысяч ккал/мм^2. Поэтому металл в зоне *6* (рис. 2, *в*) быстро перегревается до $(3{,}5...4{,}5)\cdot10^3$ К и образуется плазма (т.е. неустойчивое состояние энергии). При этом локальная температура анода и катода резко возрастает.

На третьем этапе происходят взрыв и выброс из лунки (рис. 3) плазмы, которая по [3] имеет внутреннее давление до 1700 МПа. Под действием этого давления возникает импульс силы F, который с большим ускорением направляет перегретый металл из лунки

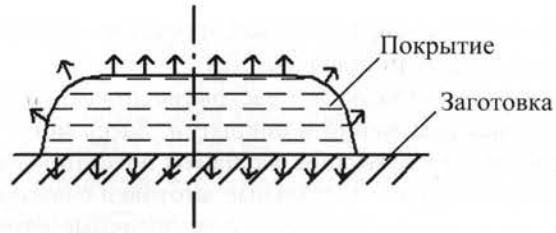


Рис. 4. Формирование покрытия на заготовке

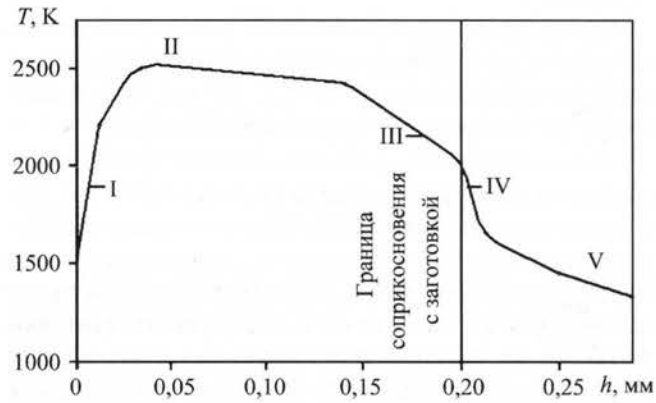


Рис. 5. Изменение температуры *T* в капле и приграничной зоне заготовки в зависимости от расстояния от поверхности *h*

на инструменте *1* к заготовке *2*. При этом импульс тока уже отсутствует (следовательно, отсутствует подвод энергии к жидкому металлу).

На четвертом этапе происходит соприкосновение жидкого металла (рис. 4) с поверхностью заготовки и металл принимает форму капли, образующей часть покрытия с предельной толщиной h. На этом этапе происходит интенсивный теплообмен между каплей, окружающей средой и заготовкой (показано стрелками на рис. 4).

Расчеты, выполненные по [3] для капли металла, эквивалентной сфере радиусом 0,25 мм, позволили получить картину распределения температуры (рис. 5) через 20 мкс после касания каплей заготовки. Большой градиент температур между каплей и окружающей средой вызывает охлаждение наружной поверхности (участок I на рис. 5) до границы зоны структурных преобразований для сталей. Далее за счет излучения тепла снаружи и теплопередачи в глубь покрытия температура на границе покрытия снижается (рис. 5, участок II). Вблизи границы поверхности заготовки, исходно нагреваемой не более чем до 500 К, температура падает как со стороны капли (участок III), так и на поверхностной части заготовки (участок IV), достигая при этом почти тех же значений, как и на поверхности капли. Участок V (см. рис. 5) приобретает температуру ниже зоны фазовых

превращений и диффузионных процессов, изменение свойств покрытий прекращается.

Шестой этап включает раскрытие динамики диффузионных изменений в покрытии. Здесь могут использоваться следующие варианты восстановления деталей с покрытием: стальные заготовки с покрытием материалами на базе железа; аналогичные заготовки с нанесенным слоем чугуна; подобные детали из стали и чугуна с покрытием "сталь по чугуну" и "чугун по чугуну".

Стальные покрытия на стали достаточно полно изучены и для них получены положительные результаты для слоев толщиной до 1,5...2,0 мм, что обеспечивает восстановление большинства деталей.

Восстановление чугунных деталей нанесением стального покрытия не всегда возможно, так как получение исходных свойств поверхности требует нанесения материалов, аналогичных изношенным при эксплуатации (хотя бы на наружной поверхности детали). Попытки нанести слои из чугуна на заготовки из такого же материала оказались неудачными, так как в процессе восстановления деталей возникал отбеленный слой с развитой сеткой микротрещин и покрытие осыпалось при последующих операциях или в процессе эксплуатации.

Металлографические исследования показали, что отбеленный слой формировался при повышенной температуре и при высоком содержании углерода, что соответствует результатам [4] исследований в этой области.

На рис. 6 показано изменение глубины диффузии углерода при нанесении на чугун СЧ40 такого же материала импульсами 2 Дж. Содержание углерода в рассматриваемых материалах составляло 3...3,3 %. При этом расчетная температура на поверхности была 1500...1600 К, а на глубине более 20 мкм – около 2000 К. Содержание углерода в покрытии из стали 3 (стандартная величина 0,3±0,5 %) изменялось от 0,25 до 2...2,5 % (рис. 6, *б*). Исследования покрытий (см. рис. 6) показали, что дефектный слой образуется при содержании углерода около 3 % при температуре выше 1400 К. Действительно, при тонком покрытии чугуном отбеленный слой практически не выходил на поверхность и располагался на глубине более 0,03...0,05 мм.

При нанесении стального покрытия отбеленный чугун не выявлен по всей толщине покрытия и в поверхностном слое заготовки из чугуна. Однако при этом (см. рис. 6, *б*) содержание углерода в покрытии может оказаться ниже, чем требуется по условиям эксплуатации. На поверхности (участок I, рис. 6, *б*) количество углерода меньше, чем в малоуглеродистой стали покрытия, что объясняется его выгоранием при переносе перегретой капли с анода. Далее (участки II

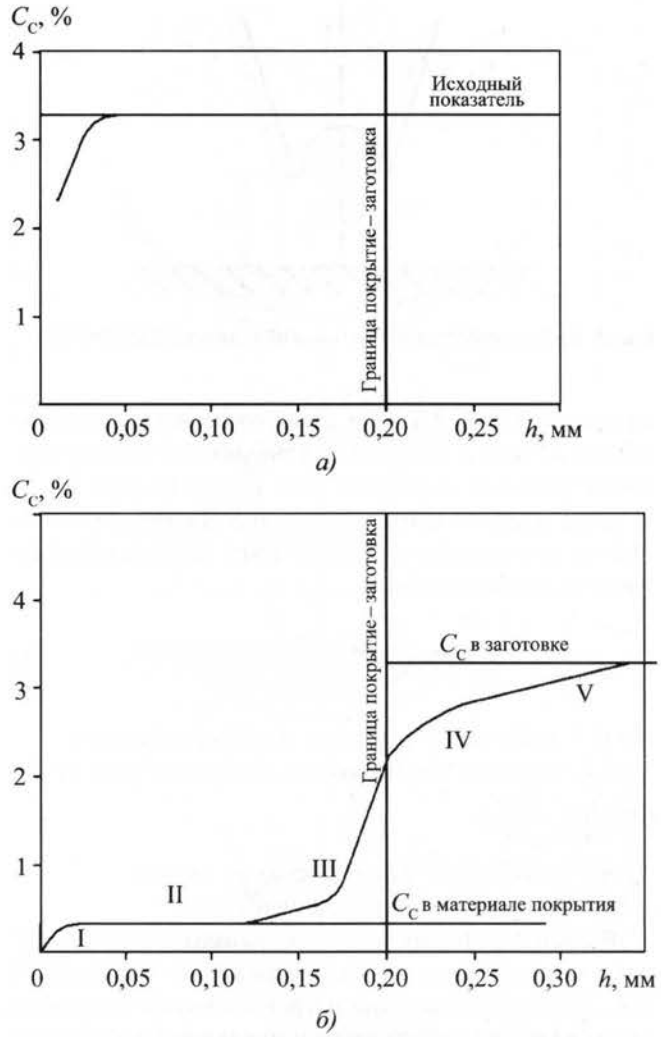


Рис. 6. Изменение содержания C_C углерода по толщине *h* при нанесении на чугун однослойного покрытия из чугуна (*а*) и стали (*б*) при энергии импульса 2 Дж

и III) содержание углерода стабилизируется и затем начинает возрастать за счет обратной диффузии в покрытие из заготовки (участок III). На границе покрытие–заготовка содержание углерода значительно ниже, чем в заготовке (участок V), а обедненный участок IV может иметь толщину, соизмеримую с толщиной покрытия.

Необходимость получения бездефектного слоя не позволяет заменить при восстановлении чугунные покрытия стальными, так как такой вариант не обеспечивает эксплуатационных требований к деталям по качеству контактных поверхностей.

Авторы предложили при восстановлении чугунных заготовок использовать многослойные покрытия из стали по чугуну и из чугуна по стали. При этом общий припуск делят таким образом, чтобы первый слой был стальным, а последний – из чугуна. Тогда

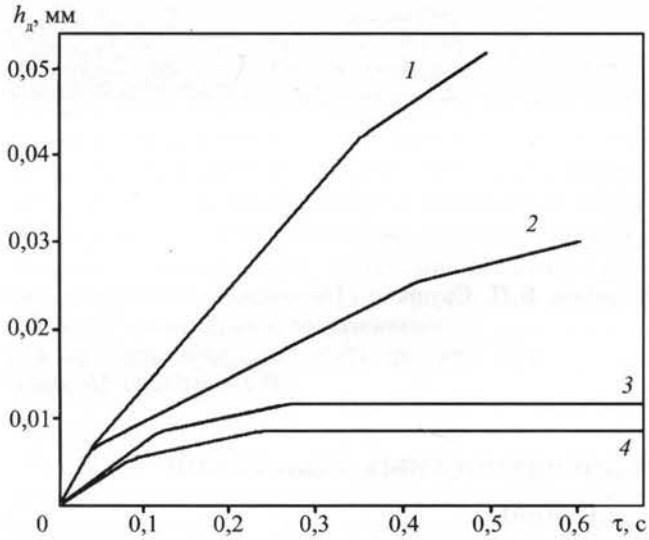


Рис. 7. Зависимость толщины диффузионного слоя $h_д$ от времени нанесения покрытия τ:
1, 2 – энергия импульса 2 Дж; *3, 4* – 0,2 Дж; *1, 3* – покрытие "чугун по стали"; *2, 4* – "сталь по стали"

толщина каждого слоя может быть снижена до 0,1...0,3 мм, при которой даже в чугунном покрытии отбеленный слой не образуется, а адгезия слоев достаточно высокая.

На рис. 7 показана глубина диффузии углерода в тонких (до 0,15 мм) слоях "сталь по стали" и "чугун по стали" при мягких режимах обработки, снижающих вероятность появления дефектных слоев. Глубина диффузионных слоев даже при наиболее мягких режимах (кривые *3* и *4* на рис. 7) обеспечивают прочную связь покрытий, что позволяет использовать при получении поверхностных слоев восстанавливаемых деталей режимы, не приводящие к нарушениям качества изделий. При этом толщина слоя выбирается из условия получения требуемых технологических показателей после чистовой обработки (как правило, с использованием абразивных инструментов). Припуск под окончательные операции для восстанавливаемых деталей, как правило, не превышает 20 % общей толщины покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кэй Д., Лэби Т.** Таблицы физических и химических постоянных. М.: Госиздат физ.-мат. литературы, 1962. 248 с.

2. **Электрофизические** и электрохимические методы обработки материалов. В 2-х т. / Под ред. В.П. Смоленцева. М.: Высш. шк., 1983.

3. **Яшин П.С., Смоленцев В.П.** Исследование механизма электроэрозионной обработки // Электронная обработка материалов. 1974. № 3.

4. **Справочник** металлиста / Под ред. А.Г. Рахштадта и В.А. Брострема. В 5 т. Т. 2. М.: Машиностроение, 1976. 720 с.

Уважаемые читатели!

Продолжается подписка

на научно-технический и производственный журнал

"УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ"

Журнал входит в Перечень ВАК РФ

Подписные индексы по каталогам:

"Роспечать" – **85159**, "Пресса России" – **39269**, "Почта России" – **60252**.

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

Россия, 107076, Москва, Стромынский пер., д. 4,
ООО "Издательство Машиностроение",
редакция журнала "Упрочняющие технологии и покрытия".
Тел.: (495) 268-40-77. Факс (495) 269-47-98.
E-mail: utp@mashin.ru. http://www.mashin.ru

УДК 621.4(075.8):621.9.047

В.С. Беников, Б.П. Саушкин *(Московский государственный технический университет "МАМИ"),*
А.И. Дикусар *(Институт прикладной физики АН Республики Молдова)*

Анализ технологий изготовления поверхностных занижений глубиной 10...20 мкм

Выполнен анализ технологий изготовления поверхностных занижений глубиной 10...20 мкм. Показана перспективность использования технологии электрохимической обработки для решения этой задачи. Приведены результаты экспериментальных исследований, полученные при реализации такой технологии, и подтверждена ее эффективность.

Some possible technologies provided for production of the surface platform dips of the depth nearby 10...20 μm are analyzed. It is shown that technology of electrochemical machining is perspective to solve this technological problem. Experimental results received under the practical realization of this technology are presented and its preference is confirmed.

В последние годы в авиационном двигателестроении используют детали машин с поверхностным рельефом, содержащим такие конструктивные элементы, глубина которых составляет 10...100 мкм [1]. К таким элементам относятся, например, аэродинамические занижения Рейли, выполняемые на торцах деталей типа кольцо или гайка для обеспечения надежного функционирования подвижных торцевых сопряжений. Типичная геометрия занижений представлена на рис. 1. Видно, что рассматриваемый конструктивный элемент состоит из площадки 5,2×5,7×0,018 мм, сопряженной с пазом 8×1,6×0,65 мм. Размеры контура занижения в плане выполняются по 14-му квалитету. Если паз как технологический объект не представляет трудностей и может быть изготовлен, например, электроэрозионным методом, то изготовление площадки является достаточно трудной задачей по следующим причинам:

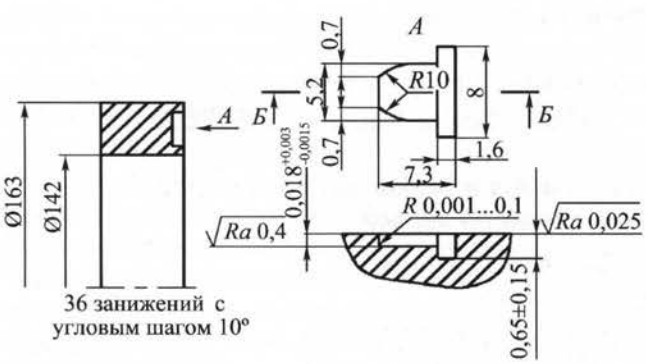


Рис. 1. Аэродинамические занижения на торце детали типа кольцо

- деталь изготовляется из высоколегированной стали, а обрабатываемая поверхность (торец кольца) азотируют на глубину 0,5...0,7 мм до твердости 87...91 HRN15, что затрудняет обработку резанием малоразмерным лезвийным или абразивным инструментом;
- размер 18 мкм, определяющий глубину площадки, выполняется с допуском 4,5 мкм;
- шероховатость поверхности по параметру *Ra* составляет 0,4 мкм;
- кромки сопряжений площадки и паза с торцом должны быть острыми, без заусенцев.

Анализ представленной технологической задачи показывает, что обработку паза и площадки целесообразно осуществлять на различных операциях (переходах), так как эти элементы занижения существенно отличаются по показателям точности и шероховатости (параметр шероховатости поверхности паза по всему контуру *Ra* = 3,2 мкм).

Очевидно, прежде всего, следует определиться с технологией изготовления площадок. Для этого выделим технологические варианты-альтернативы и сравним достигаемые технологические показатели. Сразу же оговоримся, что обработать указанные площадки

резанием с использованием лезвийного или абразивного инструмента, по мнению авторов, невозможно по следующим причинам: толщина снимаемой лезвийным инструментом стружки при алмазной доводке режущей кромки не может быть меньше 20 мкм; обработка вращающимся стержневым инструментом затруднена из-за малых радиусов перехода по контуру, высоких оборотов шпинделя, малой жесткости и прочности инструмента; получение шероховатости поверхности 0,4 мкм по параметру *Ra* при построчном обходе по контуру (метод следов) проблематично. Поэтому рассматривались методы и способы обработки, основанные на иных механизмах разрушения материала [2].

Лазерное фрезерование полостей путем построчного обхода контура с последующим переходом к нижележащему сечению стало возможным в результате создания оборудования с высокой точностью дозирования энергии в импульсе малой длительности. Основная доля материала заготовки удаляется по механизму испарения. Анализ показывает, что этот вид обработки в принципе позволяет получать занижения с требуемой точностью и шероховатостью поверхности. Однако тепловой механизм разрушения материала обусловливает появление дефектного слоя, возможно появление характерного валика по периметру, конденсацию капель металла на торце детали.

Ионное травление предполагает использование пучков заряженных частиц или поток плазмы и обеспечивает решение данной задачи [3]. При этом необходимо изготовить специальную оснастку (накладные металлические маски). К недостаткам данной технологии следует отнести низкую производительность, высокую удельную энергоемкость и высокую стоимость специального технологического оборудования, которое трудно в достаточной степени загрузить иными работами в условиях машиностроительного предприятия.

Ультразвуковая обработка (УЗО) обеспечивает получение занижений площадью 40...60 мм^2. Однако достижение заданных технологических характеристик вызовет трудности по следующим причинам:

• отклонение от плоскостности донышка площадки относительно торца заготовки (не более 3 мкм), указанное в чертеже, требует жестких ограничений по неперпендикулярности торца инструмента его оси и оси инструмента плоскости торца заготовки, что сложно выполнить на существующих станках;

• та же причина затруднит достижение заданной точности размера при одновременном изготовлении всех отверстий одним инструментом. При многопереходной обработке каждого занижения в отдельности следует учитывать погрешность делительного приспособления (торцовое биение планшайбы);

• выдерживание допуска 4,5 мкм при получении размера 0,018 мм требует точности позиционирования инструмента по оси Z не ниже ±1 мкм, так как износ торца инструмента составит примерно 4 мкм (при относительном износе 20 %). Существующие УЗ станки, как правило, не обеспечивают данное требование. Все вышесказанное означает, что для решения обсуждаемой технологической задачи методом УЗО, по-видимому, потребуется глубокая модернизация серийного УЗ станка с проведением соответствующих НИОКР.

Приведенный анализ справедлив также при оценке возможностей *электроэрозионной обработки* занижений способом объемного копирования, несмотря на то, что современные электроэрозионные станки обеспечивают вышеназванную точность позиционирования, а износ инструмента при соответствующем режиме обработки может составлять десятые доли процента. Однако проблема обеспечения высокой точности по показателю параллельности торца инструмента плоскости торца заготовки остается актуальной. Кроме того, при ЭЭО образуются специфические дефекты поверхности (микротрещины, растягивающие напряжения), влияние которых на ресурс детали трудно прогнозировать [2].

Электроэрозионное фрезерование вращающимся стержневым инструментом с построчным обходом по контуру требует применения систем автоматической компенсации износа торца. Кроме того, этот способ предполагает обработку каждой площадки в отдельности, что существенно снижает производительность обработки.

Химическое фрезерование является идеальным способом для достижения заданных показателей точности, поскольку в этом случае погрешность установки заготовки никак не влияет на точность формообразования – скорость съема материала во всех точках поверхности одинакова. Однако химическое фрезерование применительно к условиям данной технологической задачи имеет ряд недостатков: применяются агрессивные рабочие среды, что накладывает известные ограничения на условия труда и эксплуатации оборудования; такие среды (кислоты и их смеси) могут привести к растравливанию материала по границам зерен, что недопустимо; линейная скорость удаления материала по нормали к поверхности относительно невелика (5...10 мкм/мин).

Сохраняя при определенных условиях преимущество химического фрезерования, *электрохимическая обработка* практически лишена отмеченных недостатков. Действительно, скорость удаления припуска можно увеличить на порядок и более, регулируя плотность тока. Применяются относительно безопасные растворы минеральных солей, которые при опре-

деленном ионном составе раствора и параметрах режима исключают растравливание по границам зерен [4]. Проведение операции электрохимической обработки на копировально-прошивочных станках фасонным электрод-инструментом сопряжено с вышеуказанным влиянием погрешности установки на точность формообразования. Поэтому перспективными являются схемы электрохимического гравирования и маркирования с применением трафаретов. Результаты сравнительного анализа возможностей различных методов обработки сведены в табл. 1.

В связи с отмеченными преимуществами операция электрохимической обработки площадок была подвергнута подробной разработке. Анализ показал, что электрохимическая обработка площадок рассматриваемого типа возможна путем реализации нескольких способов, основанных на селективном травлении поверхности в результате предварительного нанесения диэлектрических масок (табл. 2).

Для дальнейшей разработки принята схема с вращающимся дисковым анодом. Выбор этой схемы обусловлен тем, что вращающийся дисковый электрод при его использовании в электрохимической системе обладает уникальным свойством – его поверхность изотропна в гидродинамическом и диффузионном отношениях, т.е. толщины гидродинамического $\delta_г$ и диффузионного $\delta_д$ слоев не зависят от координаты точки на поверхности рабочего торца диска [5]. Это обеспечивает хорошую повторяемость результатов измерений и равномерное формирование микрогеометрии по всей площади занижения. Применение в качестве масок самоклеющихся полимерных пленок толщиной 50...80 мкм и выполнение соответствующего трафаретного рисунка с помощью компьютера и плоттера позволяет получать точные окна в маске с высокой производительностью [6].

После включения привода вращения шпинделя с частотой $n_ш$ по сигналу таймера включается технологический ток постоянной или импульсной формы. Источник работает в потенцио- или гальваностатическом режимах. По истечении регламентированного машинного времени $t_м$ процесс автоматически прекращается.

Таблица 1

Сравнительная характеристика различных методов обработки

Метод, способ обработки	Ожидаемая производительность	Достижение заданной точности	Качество поверхностного слоя	Средства оснащения	Примечания
Лазерное фрезерование	Средняя	Возможно	Термический дефектный слой	Серийное оборудование	Высокая себестоимость операции
Ионное травление	Низкая	Возможно	Формирование слоя с высоким уровнем дефектов структуры	Специальное оборудование	Высокая себестоимость операции
Ультразвуковая обработка	Линейная скорость снятия материала $v_л \approx 0{,}05...0{,}10$ мм/мин	Проблематично	$Ra = 0{,}2...0{,}4$ мкм при применении тонких микрошлифпорошков	Серийное оборудование	Возможны завалы и сколы на входе инструмента
1) ЭЭО способом объемного копирования; 2) Фрезерование стержневым инструментом	$v_л \approx 0{,}05...0{,}20$ мм/мин, машинное время 2 ч	Проблематично	$Ra = 0{,}2...0{,}4$ мкм при применении импульсов малой длительности (1...3 мкс)	Серийное оборудование Специальное оборудование	Автоматическая компенсация износа инструмента
Химическое фрезерование	$v_л \approx 0{,}01$ мм/мин. Обработка всех площадок одновременно	Достигаются требования чертежа	$Ra = 0{,}4...0{,}8$ мкм. Требуется подбор соответствующей рабочей жидкости	Серийное оборудование	Повышенные требования по безопасности жизнедеятельности
Электрохимическое фрезерование с помощью трафарета	$v_л \approx 0{,}02...0{,}5$ мм/мин. Обработка всех площадок одновременно	Достигаются требования чертежа	$Ra = 0{,}2...0{,}4$ мкм. Требуется подбор соответствующей рабочей жидкости	Нестандартное оборудование	–

Средний линейный съем материала при электрохимическом формообразовании площадок определяется выражением

$$\Delta = v_{уд} i t_м ,$$

где $v_{уд}$ – удельная скорость растворения материала заготовки;

i – средняя плотность тока;

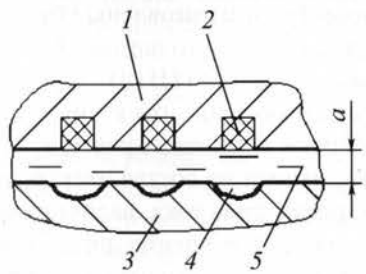
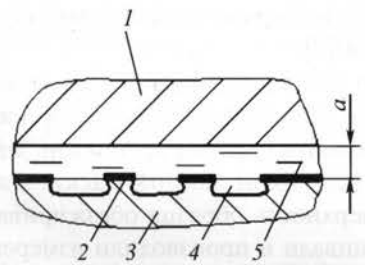
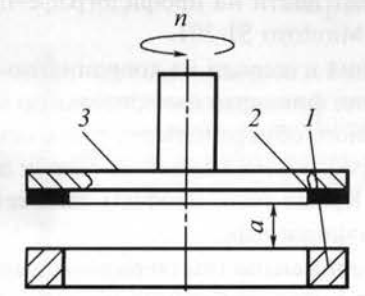
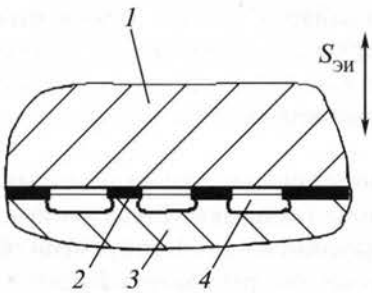
$t_м$ – время обработки.

При гальваностатическом режиме средний и текущий токи совпадают, а в режиме постоянного напряжения на электродах средний ток получают интегрированием зависимости тока от времени и последующим усреднением.

Гиперболическая зависимость плотности тока и времени электролиза, вытекающая из данного выражения, дает возможность осуществить обработку на двух существенным образом отличающихся режимах:

Таблица 2

Возможные схемы электрохимической обработки занижений

Схема обработки	Описание	Преимущества и недостатки
	Обработка в проточном электролите (прокачка) с использованием фасонного ЭИ. Узкий межэлектродный зазор (МЭЗ) (0,2 мм), высокая плотность тока (20...50 А/см^2), водные растворы минеральных солей	1. Высокая производительность. 2. Индивидуальная точная оснастка и дорогостоящий инструмент. 3. Скругление кромок. 4. Повышенные требования к стабилизации параметров режима обработки
	Обработка в проточном электролите (прокачка) с использованием диэлектрической анодной маски. Узкий МЭЗ (0,2 мм), высокая плотность тока (20...50 А/см^2), водные растворы минеральных солей	1. Высокая производительность. 2. Индивидуальная точная оснастка. 3. Повышенные требования к стабилизации параметров режима обработки
	Обработка в проточном электролите (вращающийся дисковый электрод), анод с диэлектрической маской. Большой МЭЗ (1...10 мм), низкая плотность тока (0,5...5 А/см^2), водно-органические растворы минеральных солей	1. Простая групповая оснастка. 2. Широкий диапазон регулирования параметров режима. 3. Высокое качество поверхностного слоя
	Обработка в неподвижном электролите с периодическим отводом ЭИ и прокачкой. Неподвижный анод с диэлектрической маской. МЭЗ – 0,1...0,3 мм, высокая плотность тока в единичном импульсе, водные или органические растворы минеральных солей	1. Более сложная оснастка. 2. Возможен неравномерный съем материала при обработке группы занижений. 3. Высокие требования к механическим свойствам диэлектрика

Обозначения: *1* – электрод-инструмент (ЭИ), *2* – диэлектрик, *3* – анод-заготовка, *4* – занижение, *5* – электролит.

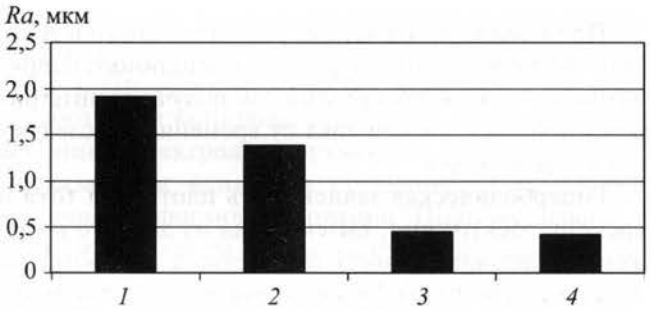


Рис. 2. Влияние состава электролита на шероховатость поверхности площадок занижений, обработанных при прочих равных условиях:
1 – 100 г/л NaCl в воде; *2* – 150 г/л $NaNO_3$ в воде; *3*, *4* – водно-органические растворы солей

1) при высоких плотностях тока и малом времени электролиза. Так при обработке стали 12Х18Н10Т ($v_{уд}$ = 0,3·10^{-4} см^3/(А·с)) и плотности тока 100 А/см^2 скорость съема материала составляет примерно 30 мкм/с. При высоких плотностях тока достигается низкая шероховатость поверхности, однако в этом случае необходимо обеспечить точное дозирование количества пропущенного электричества;

2) при низких плотностях тока и относительно длительной обработке управление процессом растворения облегчается, однако получить приемлемую шероховатость поверхности в водных растворах минеральных солей не удается и приходится использовать органические или водно-органические электролиты [4]. Так, при плотности тока 1 А/см^2 время обработки занижения глубиной 18 мкм в таких растворах составит примерно 60 с.

В связи со сказанным предложена следующая технология получения занижений.

1. Подготовка поверхности (торца) детали к нанесению маски (очистка, обезжиривание, мойка, сушка).

2. Получение маски-трафарета.

3. Нанесение диэлектрической маски путем наложения самоклеющейся полимерной пленки на подготовленную поверхность детали.

4. Контроль полученной маски.

5. Электрохимическое травление площадок заданной геометрии на глубину 18 мкм с допуском 4,5 мкм и *Ra* = 0,4 мкм.

6. Удаление маски и очистка поверхности.

7. Контроль полученных площадок.

8. Электроэрозионная обработка пазов глубиной 0,65 мм.

Для реализации данной технологии используют приспособления-спутники, обеспечивающие точное расположение пазов относительно площадок. Подобная технология разработана и испытана на технологических образцах. Показано, что полученные результаты удовлетворяют техническим требованиям на изготовления вышеназванных элементов детали.

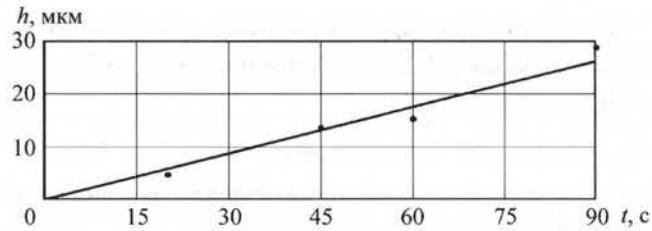


Рис. 3. Зависимость глубины занижения *h* от времени *t* при напряжении *U* = 20 В, частоте вращения *n* = 200 об/мин, межэлектродном зазоре *a* = 3 мм, электролите *4* (см. рис. 2)

Для анализа влияния параметров режима на качество получаемых занижений разработана методика проведения экспериментов и изготовлены образцы в виде дисков диаметром 100 мм и толщиной 1,2 мм из коррозионно-стойкой стали 12Х18Н10Т. Предварительные эксперименты показали, что к числу параметров режима, значимых в условиях решаемой технологической задачи, относятся состав электролита, напряжение на электродах, сила тока, величина межэлектродного зазора, частота вращения диска, температура электролита. Состав электролита для указанного материала анода выбирали согласно рекомендациям, изложенным в [7].

После обработки одного или нескольких окон на определенных параметрах режима измерения повторяли при других параметрах до тех пор, пока не завершалась обработка всех окон данной маски. Далее маску удаляли, поверхность образца обезжиривали, промывали и высушивали и производили измерения шероховатости поверхности на профилографе-профилометре модели Mitutoyo SJ-301.

Глубину занижения измеряли на координатно-измерительной машине, фиксируя измерительную базу путем предварительного обмера четырех точек исходной плоскости в окрестностях каждой из сторон площадки занижения. Кроме того, профиль занижения фиксировали на профилографе.

Результаты экспериментов подтверждают выполнение на данной операции требований чертежа. Так, на рис. 2 показано влияние состава электролита на шероховатость поверхности обработанных площадок. В электролитах *3* и *4* на водно-органической основе достигается шероховатость *Ra* = 0,4 мкм при плотности тока 1 А/см^2.

На рис. 3 проиллюстрирована кинетика съема материала при обработке площадки. Такие данные необходимы при назначении машинного времени обработки при заданных параметрах режима. Видно, что в данных условиях для получения занижения глубиной 20 мкм необходимо машинное время обработки 70 с.

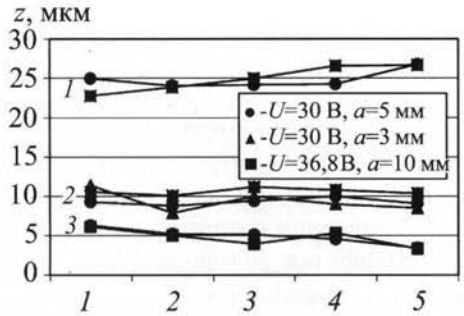


Рис. 4. Разброс размеров занижений по пяти точкам при среднем съеме 25 (*1*), 10 (*2*) и 5 (*3*) мкм

На рис. 4 приведены измеренные значения глубины площадки в пяти ее точках при различном среднем съеме. Видно, что при глубине площадки 5, 10 и 25 мкм погрешность размера не превышает 3...4 мкм, что соответствует требованиям чертежа. Кромки сопряжений площадок с торцом образца – острые без заусенцев.

Таким образом, на основе анализа вариантов обоснован выбор технологии электрохимической обработки для получения площадок аэродинамических занижений Рейли. Проведенные эксперименты подтвердили соответствие технологических результатов требованиям чертежа при использовании простых и дешевых средств технологического оснащения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Процессы** механической и физико-химической обработки в производстве авиационных двигателей / А.Г. Бойцов, А.П. Ковалев, А.С. Новиков и др. М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 584 с.

2. **Физико-химические** методы обработки в производстве газотурбинных двигателей / под ред. Б.П. Саушкина. М.: Дрофа, 2002. 656 с.

3. **Плешивцев Н.В., Бажин А.И.** Физика воздействий ионных пучков на материалы. М.: Вузовская книга, 1998. 392 с.

4. **Саушкин Б.П.** Проектирование технологий электрохимической обработки изделий авиационной техники. М.: Машиностроение, 2008. 420 с.

5. **Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.** Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.

6. **Звонкий В.Г.** Локализация анодного травления алюминиевых сплавов трафаретом из самоклеющихся полимерных масок: автореф. дисс.... канд. техн. наук. Иваново: ИХТУ, 2005. 16 с.

7. **Саушкин Б.П.** Выбор и применение электролитов для электрохимической обработки металлов. М.: ВНИИТЭМР, 1992. 70 с.

УДК 669.14.018.8-408.2:669.058:661.96

В.М. Чертов *(Московское представительство ДонИФЦ)*

Барьерные покрытия нержавеющей стали

На основании ряда исследований водородного и электрохимического материаловедения, а также собственных работ автора выполнены постановка и решение задачи создания непроницаемых для водорода покрытий при условии минимального наводороживания в процессах их создания. Обоснована приемлемая технология нанесения серебряных, золотых и медных покрытий лейнера из нержавеющей стали – составной части композитного баллона для хранения водорода под высоким давлением.

On the basis of some researches of hydrogen and electrochemical materiology, and also own works of author statement and decision of problem of creation of impenetrable for hydrogen coatings under condition of minimal hydrogenation in processes of their creation are proved. The comprehensible technology of drawing of silver, gold and copper coatings of liner from stainless steel – a component of a composit cylinder for storage of hydrogen under high pressure is proved.

Введение

Быстрое развитие альтернативной, экологически более чистой, по сравнению с сжиганием нефти и газа, энергетики во всем мире предполагает в результате переход на использование водорода в качестве носителя энергии. Поэтому проблема хранения водорода приобрела первостепенное значение. Хранение в сжиженном состоянии (при –253 °С) требует разработки способов надежной изоляции контейнеров и обходится недешево. Хранение в связанном виде – соединениях водорода с интерметаллидами – возможно и предпочтительно по требованиям безопасности, но отличается малой массой запасаемого водорода, порядка 5 %. Поэтому на первый план выступает хранение водорода в сжатом состоянии.

Повышение давления водорода до 600...700 атм делает его хранение в баллонах экономически выгодным: масса запасенного водорода достигает 12 % от массы баллона. В то же время безопасность такого хранения является "камнем преткновения" и требует особых решений. Изготовление баллонов высокого давления сопряжено со значительным усложнением технологии, вплоть до замены толстостенных титановых или стальных баллонов массой от 200 до 350 кг на комбинированные, состоящие из стального сосуда (лейнера) и силовой композитной оболочки массой порядка 50...70 кг. Здесь и возникает задача исследования работоспособности тонкостенного лейнера из нержавеющей стали, точно взаимодействующего с силовой оболочкой под нагрузкой и сохраняющего герметичность при повышенном давлении водорода.

Постановка задачи

Базируясь на конструкторской разработке "Высокопрочный композитный баллон для хранения и транспортирования водорода на автотранспортных средствах", получим данные для выбора материалов и создания технологий. Исходные параметры: длина внутренней поверхности лейнера 1050 мм, его диаметр – 300 мм, толщина стенок – 1 мм, материал лейнера – аустенитная нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т прочностью 550 МПа с достаточной коррозионной стойкостью в средних условиях хранения и эксплуатации. Данная марка стали выбрана как наиболее технологичная при изготовлении лейнера вытяжкой и раскаткой из листа с последующей закалкой. Возможно повышение прочности лейнера с целью снизить его массу за счет применения стали с исходной структурой метастабильного аустенита, частично претерпевающего мартенситное превращение при деформации. Однако это крайне затрудняет изготовление такой конструкции и не обеспечивает гармоничного взаимодействия лейнера с силовой оболочкой в упругопластической области. Кроме того, наличие смешанной структуры заведомо снижает коррозионную стойкость изделия. Водород находится в лейнере под давлением 70 МПа (714 кг/см^2) при нормальной температуре. Давление водорода при заполнении баллона ≈ 85 МПа (870 кг/см^2). Силовая наружная оболочка баллона выполняется из органопластика по традиционной технологии.

Расчет стенок лейнера на проницаемость водорода

Изготовление силовой оболочки из органопластика не защищает от проникновения водорода сквозь стенки баллона. При некотором соотношении объемов водорода и воздуха возможно воспламенение смеси при нагреве или искрении, а в закрытом пространстве – взрыв, поэтому обеспечение герметичности лейнера является обязательным условием. Расчет проникновения водорода через стенки лейнера основан на учете его диффузии через нержавеющую сталь при высоком давлении с поправкой на аустенитную структуру. Диффузия водорода через такую сталь ускорена на 2...3 порядка [1]:

$$V = K_d S (1/h) t (P_b^{1/2} - P_n^{1/2}),$$

где V – общий объем проникшего водорода (см^3);

K_d – коэффициент водородопроницаемости, см^3/(см^2·с·мм·атм$^{1/2}$);

S – площадь поверхности лейнера, см^2;

H – толщина стенок лейнера, мм;

t – время, с (сут);

P_b – давление водорода внутри лейнера, атм;

P_n – давление водорода снаружи, атм.

Принимаем значения величин, входящих в формулу: $K_d = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ см^3/(см^2·с·мм·атм$^{1/2}$), $S = 9500$ см^2, $t = 86400$ с, $h = 1$ мм, $P_n = 714$ атм, $P_b = 1$ атм.

Расчет показывает, что за сутки проникновение водорода через данный лейнер достигает 2600 см^3, или более 2,5 л. При объеме контейнера, в котором помещен баллон, равном 90 л, такое количество водорода не превышает 3 % по объему, и отсутствует опасность возгорания при нагреве или искрении. Если же учесть скопление легчайшего водорода в верхней части контейнера или в участках силовой оболочки, то смесь будет содержать около 6 % водорода и более (опасное содержание), в связи с чем необходимо принять меры по предотвращению проникновения водорода сквозь стенки лейнера. К этому добавляется и опасность деградации структуры и ряда свойств, в том числе механических характеристик и коррозионной стойкости при взаимодействии нестабильной аустенитной стали с проникающим водородом [2]. Отметим, что при изготовлении баллонов для хранения водорода при давлении порядка 150...350 атм таких проблем не возникает.

Способы нанесения на нержавеющую сталь защитных, непроницаемых для водорода, покрытий

При выборе материала и технологии нанесения покрытий учтем имеющиеся данные. Ранее достоверно установлено, что традиционные электрохимические цинковое и кадмиевое покрытия отличаются чрезмерным наводороживанием осадка и основы, а также крайне медленным и недостаточным удалением

водорода при низкотемпературном прогреве. Даже слабокислые электролиты не лишены этого недостатка. Такие покрытия в данном случае неприемлемы.

Возможно по специальной технологии нанести оксидное покрытие. Оно состоит из оксидов и соединений типа шпинелей и получается после нагрева изделия при высокой температуре в атмосфере водяного пара с дополнительным прогревом в атмосфере водорода. Недостатками такой технологии являются сложность конструкции и получение немерного (оксидного) покрытия – препятствия при монтаже запорно-регулирующего устройства в горловине лейнера.

Возможно нанесение комбинированного покрытия алмазоподобная пленка+медь с применением плазмы, однако этот способ нуждается в существенной доработке и нетехнологичен для крупных изделий.

Также применяют существенно повышающее коррозионную стойкость нанесение двухслойных (из разных электролитов) никелевых покрытий [3]. При толщине каждого слоя около 4 мкм, имеющего после образования осадка разную кристаллическую структуру, а после отжига – минимальную пористость, происходят взаимное перекрытие пор и повышение коррозионной стойкости. В нашем случае этот способ неприемлем: сохранение даже незначительной пористости (порядка 1–2 на см^2) не предотвращает проникновения в основу водорода в виде мельчайших атомов или протонов.

Проведенные опыты показали, что даже слой химически нанесенного сплава никель–фосфор толщиной около 6 мкм, не вызывая после прогрева в вакууме при 340 °С охрупчивания особо прочной пружинной стали, из-за пористости не является барьером для проникновения водорода в основу при нанесении второго слоя кадмия и ее катастрофического охрупчивания. Ни разная структура осадков, ни перекрытие пор не позволяют избежать возникновения водородной хрупкости.

Наиболее подходящими для создания непроницаемых, барьерных по отношению к водороду, покрытий являются электролитические и химические медные, серебряные и золотые покрытия. Эти металлы практически не растворяют водород, непроницаемы для него и не взаимодействуют с ним. Показано, что плотные, беспористые покрытия получаются при толщине медного осадка около 50 мкм, серебра – 20 мкм, золота – 0,5...1 мкм [4].

Из известных технологических процессов серебрения нержавеющей стали, по-видимому, более предпочтительна технология с применением нецианидного, мало наводороживающего электролита [5]. При толщине слоя около 20 мкм получается беспористое покрытие. Важными преимуществами процесса являются: нанесение серебра без специального подслоя никеля; совмещение обезводороживающего нагрева при повышенной до 350...400 °С температуре и проверка прочности сцепления за счет резкого охлаждения в воде именно с этой температуры.

Нанесение даже тонкого слоя золота непосредственно на нержавеющую сталь затруднено. Необходима специальная активация поверхности изделия, состоящая в обработке в горячем 25 %-ном растворе кислоты [6]. Немедленно вслед за этим необходимо нанести затравку – тонкий, около 1 мкм, слой электрохимического никеля. Вслед за тем по специальной технологии при прокачке раствора или введении особой добавки [7] наносится слой химического никеля, точнее, сплава никель–фосфор толщиной 25...30 мкм. При известном опыте и подборе состава раствора обеспечивается получение нужного состава осадка (с повышенным содержанием фосфора) и его аморфной структуры. Ее преимуществом является меньшее наводороживание и облегченное удаление водорода при прогреве: отсутствие кристаллов соответствует отсутствию дислокационных скоплений, на которых высаживается водород [8]. Особенностью режима нагрева является его проведение в вакууме или на воздухе при повышенной до 300...350 °С температуре. Это требование вытекает из необходимости сохранения аморфной структуры осадка при соответствующем достаточном удалении водорода.

Нагрев при более высокой температуре, способствуя более полному удалению водорода, привнесенного в слой никеля, вызывает кристаллизацию осадка и его чрезмерное наводороживание при золочении.

Последняя операция – нанесение химическим способом слоя золота толщиной 0,5...1 мкм именно по слою химического никеля. Отметим, что после электрохимического никелирования и химического золочения производят нагрев по тому же режиму, что и после химического никелирования.

Нанесение плотного слоя меди толщиной 50 мкм на нержавеющую сталь требует предварительной подготовки. Прежде всего, необходимо очистить поверхность и активировать ее в горячем растворе кислоты. Затем наносят тонкий слой электрохимического никеля из стандартного электролита и только после этого – слой меди. Технология нанесения беспористого медного слоя такой толщины, например, для защиты от пробоя при цементации, давно освоена промышленностью. Исчерпывающие сведения по технологии нанесения серебряных, золотых и медных покрытий имеются в работах [9, 10].

Вместе с тем до сих пор нет ясности при назначении режимов обезводороживающего нагрева после нанесения электрохимических покрытий. Особенно это касается цинкования стальных изделий.

Как правило, в технической литературе по гальванике марке стали и ее прочности не придается должного значения.

Например, в работе [10] отмечено наводороживание стали вообще и усиленная диффузия цинка в основу даже при комнатной температуре; нагрев же следует проводить при 200 °С для удаления водорода не ранее чем через час после завершения осаждения покрытия (иначе водород, якобы, может перейти в основу, если нагрев начинать сразу же). Одновременно признано, что такой нагрев недостаточен для удаления водорода в необходимой степени (и восстановления исходной пластичности стальных изделий).

В работе же [9] рекомендуется нагревать стальные изделия после цинкования не позднее, чем через один час. При этом подчеркнута неприемлемость цинкования стальных деталей толщиной менее 0,5 мм и с прочностью более 1000 МПа. Но принятое в авиакосмической промышленности законодательное, в виде стандартов, ограничение толщины 0,3 мм касается только изделий из высокопрочной стали (предел прочности при разрыве не менее 1400 МПа). Это объясняется обнаруженным в длительной практике водородным охрупчиванием тонких высокопрочных изделий и после цинкования, и после электрохимического нанесения различных металлических покрытий. Глубина проникновения водорода может достигать 100 мкм с каждой стороны, и такие детали оказываются почти насквозь хрупкими.

Как показано выше, даже для менее прочной и более пластичной стали следует предусматривать обезводороживающий нагрев после никелирования или золочения (в том числе химического) при более высокой температуре. Длительность инкубационного периода – до начала охрупчивания – тоже следует соотносить с уровнем прочности и типом покрытия. Так, по данным автора, при химическом никелировании особо прочной стали он не превышает 2 ч.

Предложенная последовательность операций нанесения барьерного непроницаемого для водорода покрытия на лейнер высокопрочного баллона для хранения водорода использована при разработке технического задания на изготовление такого баллона и находится ныне в стадии опробирования.

Заключение

Нанесение непроницаемого для водорода барьерного покрытия целесообразно при изготовлении лейнера из нержавеющей стали в составе комбинированного баллона для хранения водорода при давлении порядка 70 МПа. Технология нанесения такого покрытия может быть отработана на основе уже известных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гельд П.В., Рябов Р.А.** Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1974. С. 198–201.

2. **Гаврилюк В.Г., Шиванюк В.Н.** Влияние водорода на свойства коррозионно-стойкой стали // Тез. докл. конф. "Бернштейновские чтения". М.: МИСиС, 2001. С. 10.

3. **Звягинцева А.В.** Коррозионно-стойкая конструкция двухслойных покрытий на основе никеля // Совершенствование технологии гальванических покрытий: Тез. докл. XIII Всерос. совещ. Киров.: Вятский гос. ун-т, 2006. С. 29–30.

4. **Ткачев В.И., Холодный В.И., Левина И.Н.** Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. Львов: Вертикаль, 1999. С. 194–207.

5. **Невский О.И.** Новая технология серебрения // Сб. тр. УНПЦ "Электрохимические технологии". Иваново: ИвГХТУ, 2006. Вып. 2. С. 17–18.

6. **Грилихес С.Я., Тихонов К.И.** Электролитические и химические покрытия. Л.: Химия, 1990. С. 68–111.

7. **Скопинцев В.Д., Дмитревский А.Л., Клинский Г.Д.** Высокопроизводительный процесс химического никелирования // Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности: тез. докл. Междунар. конф. М.: РХТУ, 2001. С. 104

8. **Скрябина Н.Е.** Водородопоглощение аморфных сплавов // Аморфные сплавы и их применение: тез. докл. сем. М.: ИФМ ЦЧМ, 2002. С. 5.

9. **Ковенский И.М., Поветкин В.В.** Металловедение покрытий. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. С. 274–276, 289–293.

10. **Гамбург Ю.** Гальванические покрытия: Справ. по применению. М.: Техносфера, 2006. С. 104.

Ордена Трудового Красного Знамени ОАО "Издательство **"Машиностроение"**,
107076, Москва, Стромынский пер., 4.
Учредитель ООО "Издательство Машиностроение".
E-mail: utp@mashin.ru.
Web-site: www.mashin.ru.
Телефоны редакции журнала: (495) 268-40-77, 269-54-96; факс: (495) 268-85-26, 269-48-97.
Дизайнер *Подживотов К.Ю.*
Технический редактор *Тупталов С.Ю.*
Корректоры *Сажина Л.И., Сонюшкина Л.Е.*
Сдано в набор 26.03.08 г. Подписано в печать 19.05.08 г. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,86. Уч.-изд. л. 7,6. Заказ 493. Свободная цена.
Оригинал-макет и электронная версия подготовлены в ОАО "Издательство "Машиностроение".
Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, д. 15