ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ

№ 6 (78)
ИЮНЬ
2011

Издается с января 2005 г.

Главный редактор
д-р техн. наук,
Ю.В. ПАНФИЛОВ

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

Заместитель главного редактора
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
В.М. БАШКОВ
А.И. БЕЛИКОВ
С.Н. ГРИГОРЬЕВ
В.А. ЗЕМСКОВ
С.А. КЛИМЕНКО
В.А. ЛАШКО
В.А. ЛЕБЕДЕВ
В.В. ЛЮБИМОВ
Ф.И. ПАНТЕЛЕЕНКО
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:
Е.П. ЗЕМСКОВА
Т.В. ПАРАЙСКАЯ

Журнал распространяется по подписке, которую можно оформить в любом почтовом отделении (индексы по каталогам: "Роспечать" **85159**, "Пресса России" **39269**, "Почта России" **60252**) или в издательстве.

Тел.: (499) 269-52-98, 269-66-00, 268-40-77.
Факс: (499) 269-48-97.
E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Муравьёв В.И., Бахматов П.В., Дебеляк А.А., Евстигнеев А.А. Влияние условий взаимодействия сухого воздуха с поверхностью сталей и сплавов на технологичность изготовления и свойства конструкций 3

ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

Агеев Е.В. Изучение физико-механических свойств твердосплавных порошков, получаемых электроэрозионным диспергированием отходов 8

Глебова М.А., Корнев А.Б., Глебов В.В. Сравнительные исследования свойств газотермических покрытий и систем покрытие–низколегированная сталь для эксплуатации при повышенных температурах 15

Косарев В.Ф., Сова А.А., Злобин С.Б., Ульяницкий В.Ю. Свойства медных и алюминиевых покрытий, полученных детонационным и холодным напылением 20

ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Росляков И.Н. Кинетика и термодинамика реакций в диффузионных слоях при науглероживании 27

ОБРАБОТКА КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ

Коденцев С.Н., Сухочев Г.А., Смольянникова Е.Г. Технологическое обеспечение качества турбонасосных агрегатов комбинированными методами отделки и упрочнения 29

Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Лясников В.Н. Биосовместимые наноструктурированные гидроксиапатитовые покрытия и технология их получения плазменно-индукционным напылением 35

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА УПРОЧНЯЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ

Подымова Н.Б., Карабутов А.А., Мордынский В.Б. Импульсный акустический метод измерения пористости газотермических покрытий с лазерным источником ультразвука 43

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

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

© **Издательство "Машиностроение", "Упрочняющие технологии и покрытия", 2011**

THE MONTHLY SCIENTIFIC AND PRODUCTION JOURNAL

STRENGTHENING TECHNOLOGIES AND COATINGS

№ 6 (78)
June
2011

Since 2005, January

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

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

Editorial Assistants
Dr of Phys. Math. Sci.
V.Yu. FOMINSKY

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

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

Edition:
E.P. ZEMSKOVA
T.V. PARAYSKAYA

Journal is spreaded on a subscription, which can be issued in any post office (index on the catalogues: "Rospechat" **85159**, "Pressa Rossii" **39269**, "Pochta Rossii" **60252**) or in publishing office.
Ph.: (499) 269-52-98, 269-66-00, 268-40-77. Fax: (499) 269-48-97
E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

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

CONTENTS

THERMAL PROCESSING

Murav'ev V.I., Bakhmatov P.V., Debelyak A.A., Evstigneev A.A. Influence of interaction condition of dry with alloys surface on production technology and structure parameters . . . 3

PROCESSING BY CONCENTRATED STREAMS OF ENERGY

Ageev E.V. Learning of physical-mechanical properties of hard-alloy powders, received electroerosive dispersion of scraps . . . 8

Glebova M.A., Kornev A.B., Glebov V.V. Comparative reserches of properties thermal spray coatings and systems a thermal spray coatings–a basis for higt-temperature operation . . . 15

Kosarev V.F., Sova A.A., Zlobin S.B., Ulianitsky V.Yu. Properties of copper and aluminium coatings deposited by detonation cold and spray . . . 20

CHEMICAL, CHEMICO-THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSING

Roslyakov I.N. Kinetics and thermodynamics of reactions in diffusive layers during steel carbonization . . . 27

PROCESSING BY COMBINED METHODS

Kodentsev S.N., Suhochev G.A., Smoljannikova E.G. Technological maintenance of quality turbine pump units the combined methods of furnish and hardening . . . 29

Fomin A.A., Steinhauer A.B., Lyasnikov V.N. Biocompatible nanostructured hydroxyapatite coatings and the production technology of plasma induction spraying . . . 35

QUALITY CONTROL OF STRENGTHENING PROCESSING

Podymova N.B., Karabutov A.A., Mordinsky V.B. Pulsed acoustic method of porosity measurement of gas-thermal coatings with a laser source of ultrasound . . . 43

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

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

© **"Mashinostroenie Publishers", "Strengthening Technologies and Coatings", 2011**

УДК 621.78

В.И. Муравьёв, П.В. Бахматов, А.А. Дебеляк, А.А. Евстигнеев
(Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет)
E-mail: office@knastu.ru

Влияние условий взаимодействия сухого воздуха с поверхностью сталей и сплавов на технологичность изготовления и свойства конструкций

Представлены результаты исследования процессов взаимодействия атмосферы воздуха с поверхностью сталей и сплавов в изолированном объеме и в электропечи, а также при электроконтактном и лазерном нагреве. Установлены условия нагрева в воздушной среде сплавов на основе железа и титана, обеспечивающие высокое качество, надежность сложных конструкций и значительное снижение трудоемкости и энергозатрат на их изготовление.

Ключевые слова: *защитная атмосфера, защитная оксидная пленка, сухой воздух, изолированный объем, электроконтактный нагрев, газолазерный раскрой, газонасыщение, разряженная атмосфера.*

Results of the research of interaction between air and steel or alloys surfaces in the separate capacity as well as at electrocontact and laser heating are presented. Conditions of heating alloys on the iron and titanium basis in the air environment, which provide high quality and reliability of complex constructions and considerable decrease in labour and power inputs for their manufacturing are established.

Keywords: *protecting atmosphere, protecting oxygen layer, dray air, isolated volume, electrical contact heating, gas-laser cutting, gas saturation, vacuum atmosphere.*

Введение

Изготовление деталей из высокопрочных коррозионно-стойких, электротехнических сталей, титановых сплавов, особенно при создании неразъемных соединений, связано с необходимостью удаления с поверхности окисленного и газонасыщенного слоя, созданием защитных атмосфер или специального вакуумного оборудования. Все это требует значительных затрат и не всегда обеспечивает качество и надежность изготовленных деталей.

Представляет интерес как создание защитных атмосфер непосредственно из атмосферы сухого воздуха, так и кратковременного воздействия высококонцентрированных источников энергии в атмосфере сухого воздуха для изготовления высококачественных деталей из сплавов на основе железа и титана.

Методика проведения исследований

Исследования проводили на образцах из титановых сплавов ВТ1-1; ОТ4-1; ВТ20 и сталей 12Х18Н10Т; 13Х15Н4АМ3 (ВНС-5); 10895Э (ЭН-1); У9А; 30ХГСНМА.

Исследовали процессы взаимодействия атмосферы воздуха с поверхностью образцов в изолированном объеме без доступа воздуха: моновакуумметрическим методом, извне при нагревании в электропечи, а также при электроконтактном и лазерном нагреве.

Исследование электроконтактного нагрева в воздушной атмосфере заготовок имитаторов размерами 2000×600×1,5 мм из сплава ВТ20 под штамповку на прессе типа HVC-2-250 проводили при температуре 900...1000 °С.

Качество (макро- и микроструктуры) поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-5600 фирмы JEOL с волновым микрозондом. Химический состав – на мобильном оптико-эмиссионном анализаторе ARC-met фирмы PPV-System. Содержание кислорода и азота анализировали методом импульсного нагрева испытуемого образца в токе инертного газа на приборе ONH-2000 фирмы ELTRA. Содержание водорода определяли спектральным методом с применением низковольт-

ного импульсного разряда (метод трех эталонов) на спектрографе ИСП-51 в соответствии с ОСТ 90034–81.

Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине ZD 10/10 FRITZ при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 1497–84 (ИСО 6892–84), испытания твердости – по ГОСТ 9012–59 (ИСО 6506–81, ИСО 410–82).

Образцы для исследований малоцикловой усталости изготавливали в соответствии с ГОСТ 25501–79 тип III. Испытания проводили на универсальной разрывной машине фирмы LOSENCHAUSEN.

Результаты исследований и их обсуждение

В обычных атмосферных условиях (рис. 1) на поверхности титановых сплавов оксидная пленка мало изменяется [1] при температуре окружающего воздуха 25 °С, толщина этой пленки за пятилетний период не превышает 0,3 мкм, что и обеспечивает титановым сплавам высокие коррозионные свойства. Существенный рост оксидной пленки наблюдается при нагреве в электропечи в воздушной атмосфере с температуры 650 °С при выдержке 1 ч; с температуры 900 °С при выдержке 30 мин; при электроконтактном нагреве с температуры 1000 °С при выдержке 5 мин.

Как известно [1, 2], окисление включает последовательно идущие этапы: первым из них является адсорбция молекул кислорода из газовой фазы поверхностными атомами титана. При адсорбции выделяется теплота, которая вызывает диссоциацию молекул кислорода на атомы. Этот процесс сопровождается перераспределением электронов и ионизацией атомов.

Поверхностные атомы титана окисляются – теряют электроны ($Ti \rightarrow Ti^{2+} + 2e^-$), а атомы кислорода восстанавливаются – захватывают электроны ($O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$). Данный процесс заканчивается химическим взаимодействием ионов ($Me^{2+} + O^- \rightarrow TiO_2$) с образованием оксидной пленки типа рутила (TiO_2), которая затрудняет дальнейшее окисление, оказывая тем самым защитное действие.

Возможность самопроизвольного окисления определяется законом применения термодинамического потенциала реакции $Ti^{2+} + O^{2-} \rightarrow TiO_2$, при данной t (химическое сродство к кислороду) $\Delta G_T^0 < 0$, т.е. окисление возможно.

Свойства оксидной пленки зависят от прочности сцепления с металлом и сплошности покрытия поверхности титановых сплавов.

Защитными свойствами обладают только плотные оксиды, имеющие коэффициент объема υ, равный отношению объемов моля оксида титана к грамм-атому металла, в пределах 1,0...2,5. При $\upsilon < 1$ оксид рыхлый, следовательно, доступ кислорода к поверхности металла остается свободным. При $\upsilon > 2,5$ оксид под влиянием большой разницы объемов оксида к молю растрескивается и осыпается с поверхности, которая вновь окисляется.

Пленка, образующаяся при 25 °С (природная), обладает хорошими защитными свойствами, несмотря на малую толщину (3...10 нм). Эти невидимые глазом плотные пленки покрывают поверхность. Кристаллографическая решетка таких оксидов подобна решетке титановых сплавов. При нагреве растет толщина оксида и изменяется кристаллографическая решетка.

Учитывая тот факт, что плотная оксидная пленка на поверхности титановых сплавов защищает их от наводороживания, можно утверждать о возможности использования указанных температурно-временных условий для проведения различных технологических операций при изготовлении деталей.

Как видно из табл. 1, электроконтактный нагрев и последующий отжиг в электропечи в воздушной среде листовых деталей из титановых сплавов позволяют получить сложные детали с высокими показателями механических свойств. При этом содержание газовых примесей в поверхностном слое находится в пределах допуска по ОСТ 190013–81.

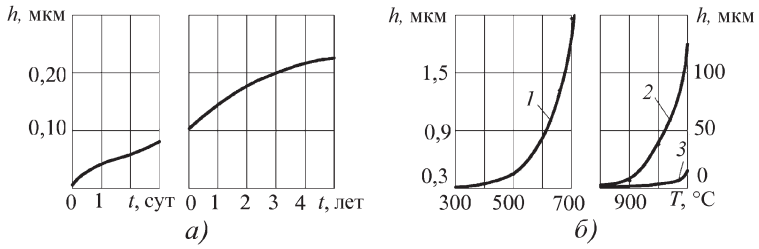


Рис. 1. Увеличение толщины оксидной пленки на поверхности титана при нагреве в электропечи (*1*, *2*) и при электроконтактном нагреве (*3*):
а – температура окружающего воздуха 25 °С; *б* – выдержка: *1* – 60 мин; *2* – 30 мин; *3* – 5 мин

При нагреве образцов в герметичном контейнере в первоначальный момент происходит расширение газа (рис. 2), за которым следует процесс взаимодействия воздуха с поверхностью образцов. При этом одновременно идут процессы роста и растворения оксидно-нитридных пленок. Интенсивность процессов определяется коэффициентами диффузии титана, на которые оказывает влияние температура и количество воздуха, приходящегося на единицу площади. Практически при 900 °С и соотношении объема воздуха к поверхности образцов, равном 0,01, в первые 10 мин заканчивается

Таблица 1

Изменение механических свойств и газонасыщения образцов имитаторов панелей из сплава ВТ20 после электроконтактного нагрева (960 °С, 126 с)

№ п/п	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	α, °	$N_ц$, 10^3	Содержание газов, %		
						H	O	N
1	1230	1150	15	47	198	0,0112	0,104	0,021
2	1225	1140	14	46	337	0,0115	0,110	0,023
3	1180	1145	16	48	244	0,0088	0,112	0,26
4	1190	1130		53	218	0,0115	0,110	0,023
5	1240	1160	14	45	>500	0,0102	0,114	0,019

Примечание. Даны средние значения механических характеристик по семи образцам. Образцы 1, 2, 4, 5 после формообразования подвергали отжигу в воздушной среде при 650 °С, 1 ч. Образец 3 после формообразования подвергали отжигу в вакууме при 650 °С, 1 ч. Поверхности окисленная (1–2), травленная (4), после пескоструйной обработки (5).

процесс взаимодействия газа с металлом и начинается интенсивный процесс вакуумного травления (рис. 3).

При нагреве титановых образцов в плотно прижатом пакете по кромке видны следы интенсивного окисления со значительным изменением толщины и в центре образуется тончайшая пленка нитрида титана соломенно-желтого цвета толщиной не более 0,1 мкм (рис. 4, см. с. 3 обложки).

Исследования взаимодействия атмосферы воздуха с поверхностью титановых сплавов проводили при *газолазерном раскрое* (ГЛР) заготовок из сплава ВТ20 и ОТ4-1 в среде азота на лазерной установке Bystronic (BYSTAR3015).

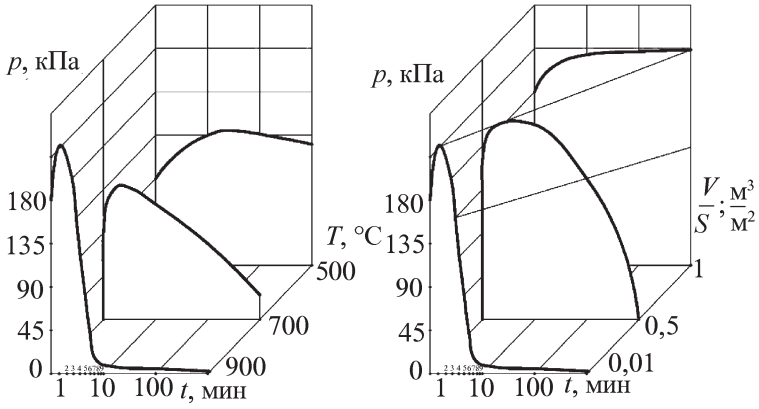


Рис. 2. Изменения давления в изолированном объеме воздуха при взаимодействии с поверхностью титановых образцов из сплава ВТ1-1 в зависимости от температуры при соотношении объема воздуха и поверхности образцов, равном 0,05 (*а*), и от количества воздуха по отношению к поверхности образцов (*б*)

Содержание газовых примесей в поверхностном слое образцов после ГЛР в среде азота и аргона практически соизмеримо с содержанием газовых примесей в основном металле; значительное газонасыщение наблюдается в частицах грата (табл. 2).

Газонасыщение азотом при ГЛР образцов из сплава ВТ20 в среде азота практически не происходит. Кинетика реакции образования нитрида титана лимитируется не химической реакцией (время нагрева намного меньше времени адсорбции азота), а диффузией и переносом вещества через слой образовавшегося нитрида

$$Ti_ж + 1/2\,N_2 \Leftrightarrow TiN_{тв}.$$

Диффузионная подвижность азота в нитриде титана более чем на порядок меньше в сравнении с α- и β-титаном.

Частицы грата (рис. 5, см. с. 3 обложки), образовавшиеся в процессе ГЛР образцов, имеют со стороны реза продолжение бороздок и насыщенный светло-желтый цвет, характерный для нитрида титана. Обратная сторона частиц покрыта белым налетом, похожим на оксид титана TiO_2, округлая, каплеобразная, характерная для закристаллизовавшегося расплава металла при выдувании из канала реза вспомогательным газом.

У частиц грата (рис. 5, *б*, см. с. 3 обложки), образовавшихся в процессе ГЛР образцов в аргоне, в отличие от частиц, образованных в азоте, отсутствуют бороздки, они имеют четкую округлую, каплеобразную форму, покрыты белым налетом оксидной пленки.

Исследование взаимодействия атмосферы сухого воздуха с поверхностью образцов из раз-

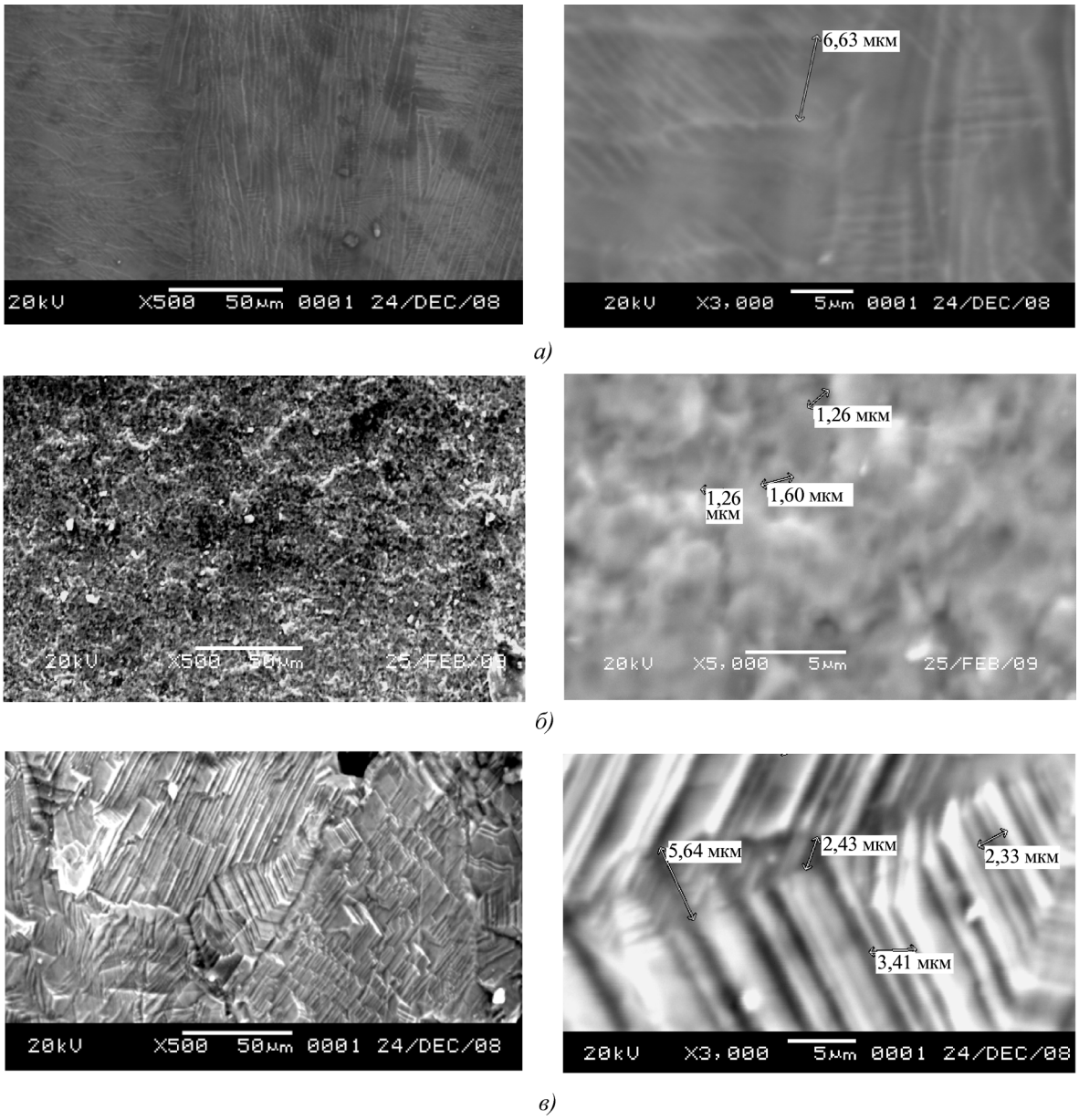


Рис. 3. Макроструктуры поверхности образцов титанового сплава ВТ1-1 после нагрева в изолированном объеме сухого воздуха при соотношении V/S = 0,05 и выдержке 4 ч при температурах, °С:
а – 500; *б* – 700; *в* – 1000

Таблица 2

Содержание газовых примесей в частицах грата и поверхностном слое образцов из сплава ВТ20 после ГЛР в среде азота и аргона

Среда	Скорость резки, мм/мин	Содержание газовых примесей, %, в								
		основном металле			поверхности реза			частицах грата		
		H_2	O_2	N_2	H_2	O_2	N_2	H_2	O_2	N_2
Азот	3000	0,0073	0,088	0,016	0,0053	0,073	0,013	0,012	0,122	3,65
Аргон	2500	0,0089	0,075	0,010	0,0067	0,075		0,0097	0,94	0,62

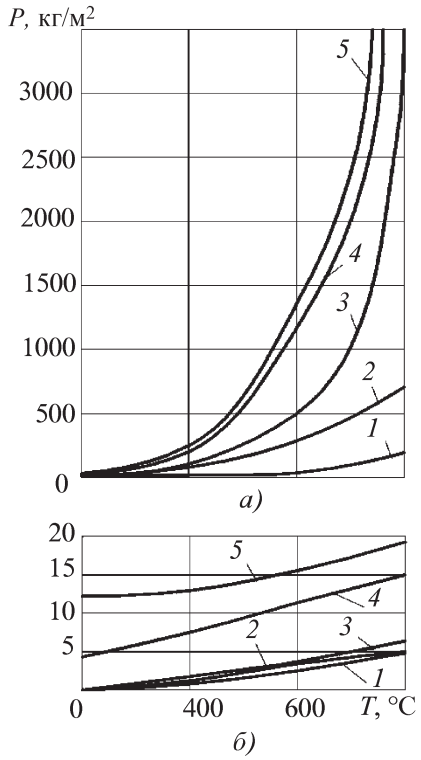


Рис. 6. Изменения привеса образцов из сталей 13Х15Н4АМ3 (*1*), 12Х18Н10Т (*2*), 30ХГСНМА (*3*), 10895Э (*4*) и У9А (*5*) после нагрева в зависимости от температуры и условий взаимодействия с воздушной средой:
а – электропечи, выдержка 2 ч; *б* – изолированного контейнера с добавкой титановой стружки, выдержка 10 ч; *1 – 5* выдержка 2 ч, изменение привеса образцов всех марок не наблюдалось

личных сталей при нагреве в изолированном контейнере с титановой стружкой (по существу в автономно вакуумируемом геттерами) показали (рис. 6), что во всем исследованном интервале температур окисления не происходит.

Поверхность образцов получилась светлой, блестящей, не требующей очистки и доработки, в то время как образцы из всех сталей, нагреваемые в обычной атмосфере сухого воздуха, имели значительный рост оксидной пленки начиная с температуры 500 °С, особенно интенсивно с температуры 800 °С.

Таким образом, нагрев под термообработку в изолированном контейнере с титановой стружкой деталей из сталей различного класса позволяет повысить их качество, надежность и исключить дополнительные технологические операции очистки и доработки.

При окончательной механической обработке происходило ухудшение магнитных характеристик деталей из углеродистой электротехнической стали. Отжиг деталей в контейнере с титановой стружкой позволил полностью восстановить магнитные характеристики и иметь светлую блестящую поверхность, как и до отжига.

Дисперсионное твердение и закалку деталей из сталей 13Х11Н2МФ, 10Х17Н13М2Т, 06ХН46Б, ХН77ТЮП и других после окончательной механической обработки стало возможным проводить при нагреве в разреженной атмосфере воздуха.

После нагрева образцов исследуемых сталей до 700...1100 °С в титановой стружке 10-кратного использования заметного окисления не наблюдалось. Газопоглотительная способность титановой стружки 15-кратного использования после дегазации в вакууме при 800 °С, 3 ч восстанавливалась полностью.

Выводы

1. Исследованиями показано, что в определенных (до температуры 650 °С, 1 ч; 900 °С, 30 мин; 1000 °С, 5 мин) температурно-временных условиях возможно осуществлять нагрев в воздушной среде титановых сплавов без существенного роста оксидной пленки и газонасыщения, значительно повышать качество и надежность деталей, особенно сложных крупногабаритных после штамповки с электроконтактным нагревом и отпуска в воздушной среде.

2. Установлена возможность использования ГЛР в среде технического азота без защиты обратной стороны реза в атмосфере воздуха титановых сплавов, при этом содержание газовых примесей в поверхностном слое образцов после ГЛР соизмеримо с содержанием газовых примесей в основном металле. Доказано, что образующийся при ГЛР титановых сплавов грат можно использовать для изготовления порошкового материала – нитрида титана.

3. Установлено, что в изолированном контейнере с титановой стружкой в воздушной среде можно проводить нагрев заготовок из различных сталей без окисления и последующей очистки и доработки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Калачев Б.А., Габидулин Р.М., Пигузов Ю.И.** Технология термической обработки цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 280 с.

2. **Муравьев В.И., Физулаков Р.А.** и др. Исследование влияния газолазерного раскроя на формирование рельефа, структуры и химического состава поверхности реза титановых заготовок // МиТОМ. 2005. № 2. С. 22–25.

УДК 621.762.227

Е.В. Агеев *(Юго-Западный государственный университет, г. Курск)*
E-mail: ageev_ev@mail.ru

Изучение физико-механических свойств твердосплавных порошков, получаемых электроэрозионным диспергированием отходов*

Представлены результаты изучения физико-механических свойств порошков, полученных при электроэрозионном диспергировании отходов твердых сплавов, а также перспективные направления их практического применения.

Ключевые слова: *отходы твердых сплавов, электроэрозионное диспергирование, порошок, физико-механические свойства.*

In the article the results of learning of physical-mechanical properties of powders obtained electroerosive dispersion of scraps of hard alloys, and also perspective directions of their practical application are submitted.

Keywords: *scraps of hard alloys, electroerosive dispersion, powder, physical-mechanical properties.*

Первые исследования по применению электрической эрозии металла для получения порошков относятся к 1940-м годам. В 1943 г. Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко предложили использовать эффект электрической эрозии для получения высокодисперсных порошков. Несмотря на достаточно высокую производительность порошкообразования, дисперсность порошка, возможности регулирования гранулометрического состава и степени охлаждения, а также относительно невысокие энергетические затраты и экологическую чистоту процесса, в отличие от других способов получения порошка из отходов твердых сплавов, способ получения металлического порошка методом *электроэрозионного диспергирования* (ЭЭД) не нашел широкого применения в промышленности. Это связано с недостаточной изученностью строения и свойств порошков, а также закономерностей процессов порошкообразования при ЭЭД отходов твердых сплавов.

Свойства металлических порошков характеризуются химическими, физическими и технологическими свойствами. Химические свойства металлического порошка зависят от химического состава, который, в свою очередь, зависит от метода получения порошка и химического состава исходных материалов. К физическим свойствам металлических порошков относятся: форма и размер частиц порошка, гранулометрический состав, величина удельной поверхности частиц, пикнометрическая плотность и состояние кристаллической структуры металла порошка.

Цель работы – изучение физико-механических свойств порошков, полученных ЭЭД отходов твердых сплавов порошков марок ВК8 и Т15К6, а также определение перспективных направлений их практического применения.

Для достижения поставленной цели использовали современные методы испытаний и исследований:

– гранулометрический состав определяли на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 NanoTec;

– содержание кобальта и титана – с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на атомно-эмиссионном спектрометре фирмы HORIBA Jobin Yvon мод. ULTIMA 2;

– содержание общего углерода определяли методом сжигания в потоке кислорода на анализаторе углерода и серы Leco CS-400;

– определение свободного углерода проводили потенциометрическим методом по ГОСТ 25599.2–83 "Сплавы твердые спеченные. Методы определения свободного углерода";

– содержание кислорода определяли методом восстановительного плавления (графитовый тигель) в

* Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг.

импульсной печи сопротивления в токе инертного газа (гелий) на анализаторе кислорода и азота Leco TC-600;

– химический анализ наличия примесей, а также соотношения вольфрама, кобальта и титана проводили на аппарате для спектрального анализа СПЕКТРОСКАН МАКС-GV;

– формы и морфологию поверхности частиц порошков исследовали на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов QUANTA 600 FEG;

– *рентгеноспектральный микроанализ* (РСМА) проводили с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп QUANTA 600 FEG;

– рентгеноструктурный анализ осуществляли на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV;

– микротвердость определяли с использованием прибора ПМТ-3 (ТУ 3-3.1377–83) по ГОСТ 9450–76 "Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников".

Исследование гранулометрического состава порошков. На рис. 1, 2 представлены гранулометрические составы порошков ВК8 и Т15К6, полученные на различных режимах.

Экспериментально установлено, что полученные на этих режимах порошки имеют в основном размеры 0,01...10 мкм. Характер изменения кривых распределения по размерам частиц порошка, полученных как из ВК8, так и из Т15К6, практически идентичен.

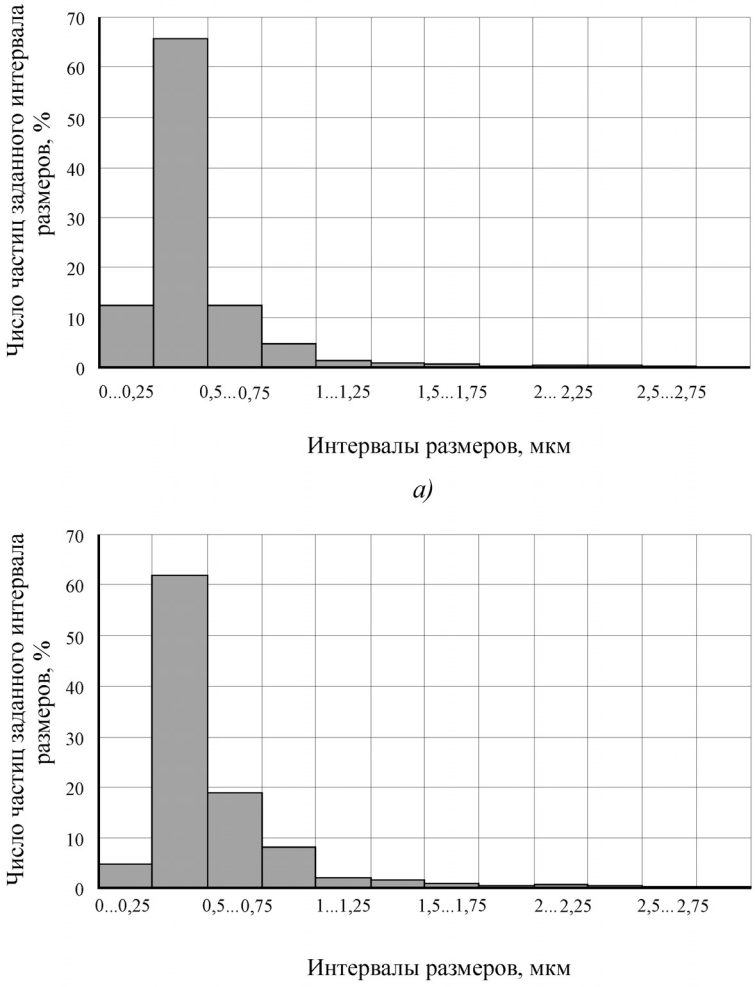


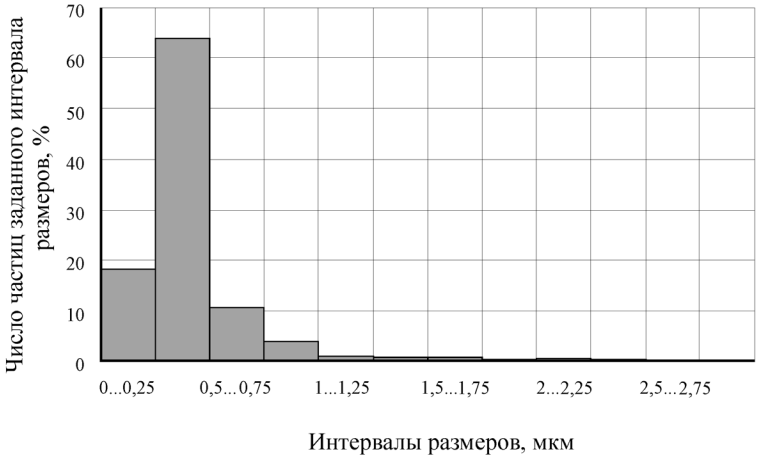
Рис. 1. Гранулометрический состав порошка ВК8, полученный при: *а* – U = 120 В; C = 5 мкФ; средний размер частиц 0,454 мкм; *б* – U = = 160 В; C = 5 мкФ; средний размер частиц 0,532 мкм

Исследования показали, что с увеличением энергии импульса средний размер частиц порошка увеличивается. Это связано с тем, что при меньшей энергии импульса градиент температур выше, следовательно, доля материала, образующегося кристаллизацией паровой фазы, больше [1, 2]. При этом с увеличением энергии импульса количество паровой фазы, которая облепляет сферические частицы жидкой фазы, уменьшается.

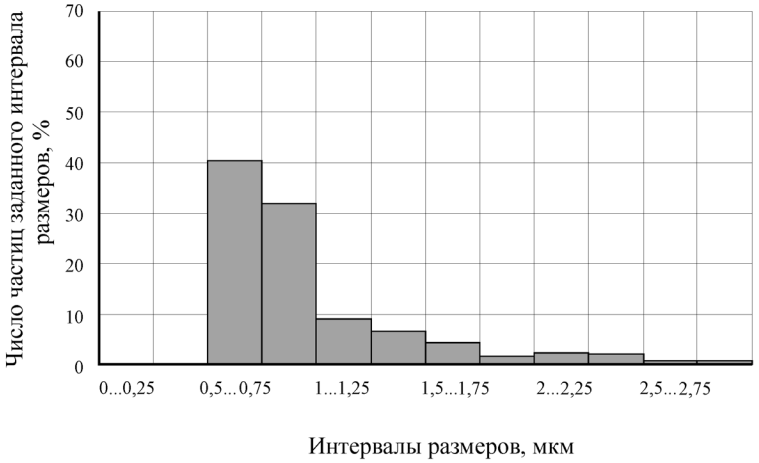
Установленные закономерности позволяют сделать вывод о том, что при ЭЭД можно управлять средним размером частиц получаемого порошка и его гранулометрическим составом с помощью энергии импульса в достаточно широких пределах.

Необходимо отметить, что при $E \to 0$ эрозия происходит преимущественно в паровой фазе, а значит, увеличивается число частиц, образующихся в результате ее кристаллизации. При этом скорость эрозии настолько низкая, что в измененном поверхностном слое происходит накопление дефектов в результате термического воздействия и фазовых превращений. Это приводит к хрупкому разрушению сплава и образованию осколочных частиц, число которых незначительно, а объем (и, следовательно, масса), занимаемый ими, значителен. Это означает, что при ЭЭД спеченных твердых сплавов невозможно получить порошок, полностью состоящий из частиц, образованных кристаллизацией паровой и жидкой фаз.

Исследование химического состава порошка. При ЭЭД происходит изменение структуры, состава и свойств исходных материалов. Изменение химического состава обусловлено перераспределением элементов по объему частиц при кристаллизации, диффузией элементов в *рабочей жидкости* (РЖ), реакциями диспергируемых материалов с РЖ и продуктами ее пиролиза.



а)



б)

Рис. 2. Гранулометрический состав порошка Т15К6, полученный при: *а* – U = 140 В; C = 2,5 мкФ; средний размер частиц 0,418 мкм; *б* – U = = 140 В; C = 40 мкФ; средний размер частиц 1,033 мкм

Для оценки химического состава порошков, полученных методом ЭЭД из отходов спеченных твердых сплавов ВК8 и Т15К6, был проведен химический анализ этих порошков (табл. 1).

При прохождении электрического тока через РЖ вода распадается на водород и кислород:

$$2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Газы (H_2 и O_2) в процессе диспергирования выходят на поверхность РЖ и частично взаимодействуют с частицами порошка [3], а именно кислород вступает в реакцию с кобальтом, который находится на поверхности с образованием различных оксидов кобальта. При диспергировании в воде имеет место образование твердого раствора кобальта в высокотемпературных фазах карбида вольфрама. Поскольку β-WC и W_2C имеют некоторые области гомогенности при высоких температурах (25 % ат. для β-WC и 34 % ат. для W_2C), то имеет место образование твердого раствора, когда в условиях существенного дефицита углерода атомы кобальта могут занимать места атомов углерода.

Необходимо отметить, что процесс ЭЭД сопровождается выделением сажи, что можно визуально наблюдать при диспергировании в воде, поскольку при нагревании WC до температур 2000...2500 °С происходит испарение углерода, так как при высоких температурах WC и TiC диссоциирует соответственно на W, Ti и C, причем скорость испарения углерода выше скорости испарения вольфрама и титана [4]. Это отражается на увеличении количества

Таблица 1

Химический состав порошков ВК8 и Т15К6

Метод получения порошка	Содержание элемента, % мас.					
	$C_{общ}$ (общий)	$C_{св}$ (свободный)	Co	Ti	Fe	O_2
ВК8						
ЭЭД	2,4...3,0	≤ 0,1	4,0...8,1	–	≤ 0,3	2,6...4,0
По ТУ 48-19-60–91	5,3...5,6		7,5...8,1			≤ 0,5
Т15К6						
ЭЭД	3,6...4,2	≤ 0,4	4,5...5,6	8,8...11	≤ 0,4	2,4...4,8
По ТУ 48-19-341–91	7,3...7,7	≤ 0,25	5,5...6,0	12...13		≤ 0,5

Примечание. W – остальное.

свободного углерода в порошке, полученном как из Т15К6, так и из ВК8, на потере количества Ti в сравнении с исходным составом.

Отмечена также потеря некоторого количества кобальта в сравнении с исходным составом.

Исследование формы и морфологии частиц порошка. В зависимости от химической природы металла и способа получения частицы порошка могут иметь различную форму – сферическую, каплеобразную и отчасти сферическую, губчатую тарельчатую, дендритную, осколочную, волокнистую и лепестковвидную [5].

Форма частиц порошков и состояние их поверхности оказывает большое влияние на насыпную плотность и прессуемость, а также на плотность, прочность и однородность прессовок. Наименьшую насыпную плотность и наибольшую прочность имеют прессовки из порошков с дендритной формой частиц. Наоборот, порошки с частицами сферической формы имеют максимальную насыпную плотность, но плохо прессуются. Для получения из них прессовок с достаточной прочностью требуются большие давления.

Порошки с чешуйчатой формой очень плохо прессуются, а полученные из них прессовки склонны к растрескиванию и расслоению. Волокнистые порошки плохо прессуются и применяются в основном в качестве армирующих (упрочняющих) добавок при создании волокнистых материалов.

Для изучения формы и морфологии частиц порошков, полученных методом ЭЭД из отходов спеченных твердых сплавов ВК8 и Т15К6, были сделаны снимки на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG (рис. 3).

Форма частиц порошка обусловлена тем, в каком виде материал выбрасывается из лунки в процессе ЭЭД. Обычно в порошке превалируют частицы, полученные кристаллизацией расплавленного материала (жидкая фаза). Они имеют правильную сферическую или эллиптическую форму.

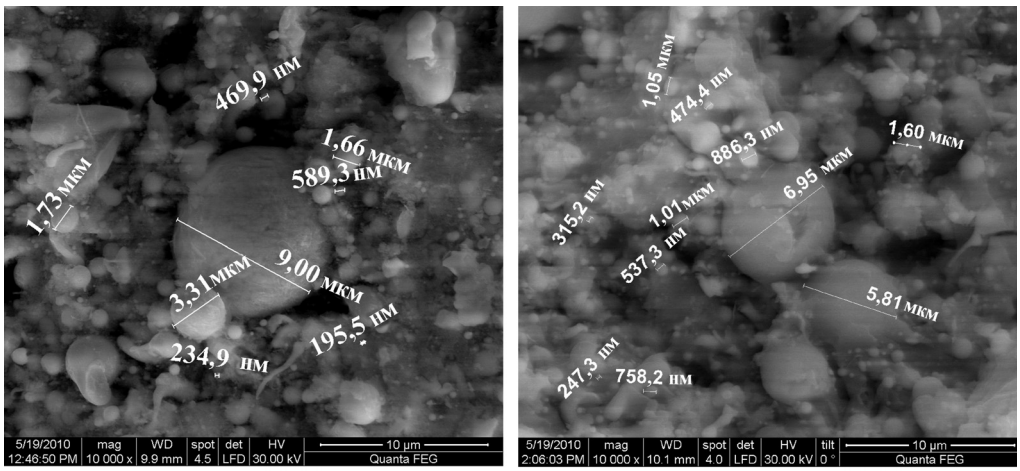
Частицы, образующиеся при кристаллизации кипящего материала (паровая фаза), имеют, как правило, неправильную форму, размер – на порядок меньше частиц, образующихся их жидкой фазы, и обычно агломерируются друг с другом и на поверхности других частиц. В процессе ЭЭД такие частицы наиболее подвержены химическим и фазовым изменениям. Паровая фаза образуется при большой мощности теплового воздействия и процесс ее эрозии протекает взрывообразно [1]. Это критическое значение будет разным для разных материалов, но близким к 10^{12} Вт/м^2.

Используя уравнение температурного поля, описывающее тепловые процессы на поверхности анода при воздействии на него канала искрового разряда [1], авторы [2] смогли установить, что увеличение длительности импульса приводит к увеличению диаметра канала разряда, что, в свою очередь, приводит к уменьшению плотности мощности теплового воздействия. Из этого следует, что чем меньше диаметр канала разряда, тем больше количество паровой фазы.

Частицы, выбрасываемые из лунки в твердом состоянии (твердая фаза), образуются под действием ударных волн канала разряда и термических напряжений, а также при хрупком изломе острых граней и краев диспергируемого материала при его перемешивании во время процесса ЭЭД. Такие частицы, как правило, имеют неправильную осколочную форму, иногда с оплавленными гранями и краями.

При диспергировании пластичного материала обычно вообще не обнаруживается частиц, полученных хрупким разрушением. Хрупкое разрушение твердого сплава при ЭЭД начинает происходить только при повышении энергии импульса выше 0,15...0,25 Дж [6]. Но доля частиц в порошке, образовавшаяся в результате хрупкого излома при перемешивании, всегда присутствует.

Таким образом, порошок, полученный методом ЭЭД из отходов спеченных твердых сплавов, состоит из частиц правильной сферической формы (или эл-



а) *б)*

Рис. 3. Порошки сплавов ВК8 (*а*) и Т15К6 (*б*)

Таблица 2

Результаты РСМА порошков

Номер эксперимента	Содержание элемента, % мас.				
	O	Ti	Fe	Co	W
			ВК8		
1	10,93/55,10	–	0,51/0,73	5,73/7,84	82,83/36,32
2	10,48/51,66		0,57/0,81	10,33/13,82	78,61/33,71
3	8,06/47,04		0,88/1,48	4,85/7,69	86,21/43,79
4	14,17/62,40		0,69/0,87	5,05/6,03	80,10/30,70
			Т15К6		
1	10,70/51,29	4,24/6,86	0,37/0,51	2,04/2,68	80,75/34,01
2	19,75/63,04	14,43/15,39	–	2,32/2,01	61,84/17,18
3	14,18/57,66	7,48/10,16	0,45/0,53	2,00/2,21	74,13/26,23
4	9,79/45,15	8,18/12,59	0,37/0,48	7,07/8,85	72,82/29,22

Примечание. В числителе приведены массовые доли, в знаменателе – атомарные.

липтической), неправильной формы (конгломератов) и осколочной формы.

При ЭЭД частицы порошка, выбрасываемые из канала разряда в жидком состоянии в РЖ, быстро кристаллизуются и закаливаются, поэтому и имеют сферическую или эллиптическую форму. После выхода из зоны разряда частицы порошка весьма часто сталкиваются между собой. Если в момент столкновения кристаллизация была полностью завершена, то на частицах остаются характерные следы от ударов и сетчатая поверхность.

Если имеется значительная разница температур столкнувшихся частиц, то происходит их слипание с образованием непрочных границ. Как правило, такое происходит при столкновении крупных частиц, образовавшихся из жидкой фазы, с мелкими частицами, образовавшимися из паровой фазы. Если нет существенной разницы температур частиц при столкновении, то могут образовываться конгломераты неправильных форм.

Рентгеноспектральный микроанализ частиц порошка. Для выявления распределения элементов по поверхности частиц порошков с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп QUANTA 600 FEG, был проведен РСМА, результаты которого приведены в табл. 2.

Таким образом, порошки, полученные методом ЭЭД из отходов твердых сплавов ВК8 и Т15К6, на поверхности содержат большую часть кобальта, находящегося в их составе, т.е. плакированы кобальтом, что подтверждает ранее полученные результаты при диспергировании сплавов группы ВК. Это объясняется существенной разницей в температурах плавления тугоплавких карбидов (WC, TiC) и легкоплавкого Co.

Рентгеноструктурный (фазовый) анализ порошков. Свойства частиц порошка, от которых зависит область их применения, во многом определяются их структурой. Для исследования структуры частиц полученных порошков был проведен их рентгеноструктурный анализ на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Отличительной особенностью процесса порошкообразования, протекающего при ЭЭД из отходов твердых сплавов, является образование быстрозакристаллизованных порошков с очень большим диапазоном скоростей охлаждения ($10^2...10^{10}$ °C/c), что отвечает условиям метастабильной кристаллизации с быстрым охлаждением, поэтому полученные порошки имеют искаженные кристаллические решетки.

Монокарбид вольфрама (α-WC) является основной составляющей большинства современных спеченных твердых сплавов, поскольку имеет высокую температуру плавления, очень большую твердость, уступая лишь твердости алмаза, высокие значения модуля упругости. Согласно результатам проведенных исследований и изложенных в монографии (Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов / Под ред. В.И. Третьякова (1976 г.)) карбид W_2C при высоких температурах имеет некоторую область гомогенности, распространяющуюся в богатую вольфрамом сторону. Температура плавления этого карбида равна 2795 °C. Кубическая фаза β-WC

Таблица 3

Периоды решеток фаз порошков, полученных из отходов твердых сплавов методом ЭЭД

Марка сплава	ОЦК	ГПУ	ГП	ГЦК	
	W	W_2C	α-WC	β-WC	TiC
ВК8	a=3,1565	a=2,9909 c=4,7332	a=2,9064 c=2,8281	a=4,2591	–
Т15К6	a=3,1638	a=2,9772 c=4,7207	a=2,9063 c=2,8365	a=4,2489	a=4,3209

образуется по перитектической реакции приблизительно при 2785 °С и имеет широкую область гомогенности вблизи линии солидуса, суживающуюся с понижением температуры.

Периоды решеток фаз порошков ВК8 и Т15К6, полученных методом ЭЭД из отходов спеченных твердых сплавов, представлены в табл. 3.

Система W–C характеризуется двумя химическими соединениями (карбидами α-WC и W_2C) при относительно низких температурах и тремя соединениями (α-WC, β-WC и W_2C) при высоких температурах. Фаза β-WC является устойчивой только при температурах выше 2525 °С и обладает в отличие от гексагонального α-WC кубической гранецентрированной решеткой.

Гексагональный α-WC образуется при охлаждении по перитектоидной реакции при температуре около 2755 °С из β-WC и углерода.

Температуры плавления TiC – 3250 °С; Ti – 1660 °С; W – 3410 °С.

Большая степень переохлаждения является основным фактором стабилизации высокотемпературной модификации β-WC. Последняя образуется по перитектической реакции при 2785 °С (Ж + С = β-WC), устойчива только при температурах выше 2525 °С, имеет широкую область гомогенности (более 25 % ат.).

Фазовый состав порошка, полученного методом ЭЭД, определяется природой РЖ: наличием углерода, диэлектрической проницаемостью и температурой кипения. Диспергирование твердого сплава в углеродсодержащей жидкости (керосине) понижает потери углерода в сравнении с диспергированием в воде и способствует образованию фаз α-WC, W_2C и TiC.

Диспергирование сплавов ВК8 и Т15К6 в дистиллированной воде привело к потере углерода вплоть до фаз W и интерметаллида Co_7W_6. Температура кипения РЖ сказывается на температуре канала разряда. Увеличение температуры кипения вызывает рост энергии пробоя в канале разряда, а следовательно, и рост температуры канала разряда. Поэтому при диспергировании в керосине, имеющем большую температуру кипения в сравнении с водой, образуется небольшое количество более высокотемпературной фазы β-WC (2785 °С).

Расположение фазовых полей порошков, полученных из отходов твердых сплавов методом ЭЭД, на соответствующих диаграммах состояния систем на основе компонентов, входящих в состав сплавов, представлены на рис. 4 и 5.

Определение микротвердости порошков. Результаты измерений микротвердости порошков, полученных из отходов твердых сплавов методом ЭЭД, представлены в табл. 4.

Экспериментально установлено, что микротвердость порошков, полученных из отходов твердых сплавов ВК8 и Т15К6 методом ЭЭД, зависит от исходного состава материала диспергирования.

Существенное влияние на микротвердость порошков оказывают изменения структуры поверхностного слоя и связанные с ними пластические деформации. На изменение микротвердости поверхностного слоя, а также толщины наклепа значительное влияние оказывают свойства РЖ, охлаждающей поверхность частиц порошка.

Образование тех или иных структур в поверхностном слое, определяющих значение микротвердости, во многом зависит от скорости охлаждения частиц, т.е. от охлаждающей способности РЖ. Также необходимо отметить, что с ростом вязкости РЖ уменьшается скорость отвода тепла от охлаждаемой поверхно-

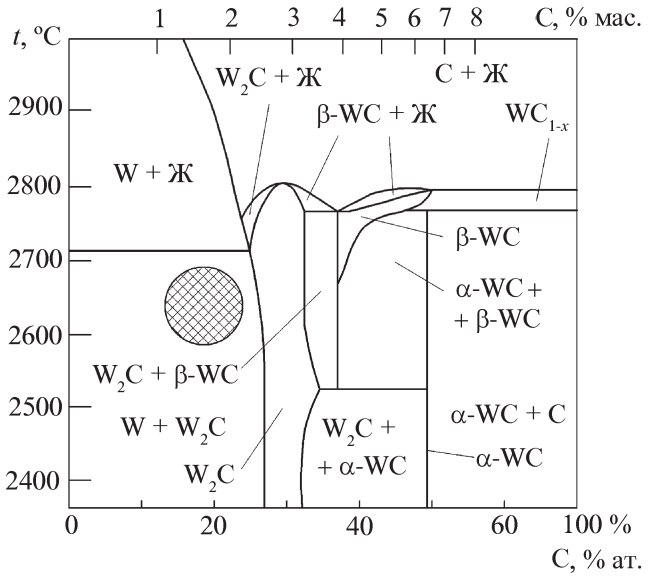


Рис. 4. Расположение фазовых полей порошков после ЭЭД отходов ВК8 на диаграмме состояния системы W–C

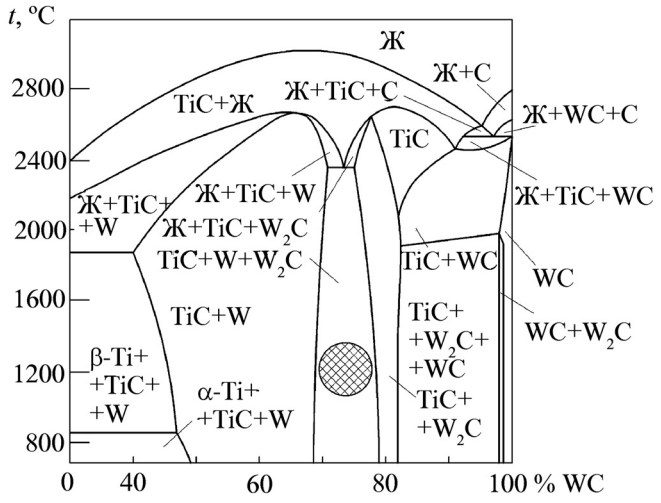


Рис. 5. Расположение фазовых полей порошков после ЭЭД отходов Т15К6 на разрезе по линии Ti–WC диаграммы состояния системы Ti–W–C

Таблица 4

Микротвердость порошков твердых сплавов

Способ получения	Микротвердость, ГПА	
	ВК8	Т15К6
ЭЭД в воде	22,0	32,5
ЭЭД в керосине	19,0	30,0
Промышленный	18,4	26,4

сти, а следовательно, уменьшается микротвердость последней.

Порошки, полученные из Т15К6, имеют большую микротвердость в сравнении с порошками, полученными из ВК8, поскольку микротвердость сплава Т15К6 выше микротвердости сплава ВК8.

В общем случае, порошки, полученные методом ЭЭД, обладают большей микротвердостью, чем исходные сплавы, что объясняется спецификой процесса порошкообразования при ЭЭД.

Заключение

1. Установлены зависимости между электрическими параметрами установки ЭЭД и гранулометрическим составом полученных порошков, а также средним размером частиц порошков.

2. Экспериментально установлено, что порошки, полученные из отходов твердых сплавов ВК8 и Т15К6 методом ЭЭД, имеют в основном сферическую и эллиптическую форму размером 0,01...10 мкм.

3. Химический анализ полученных порошков показал, что их состав отличается от исходного состава сплава, а именно отмечается потеря общего углерода, кобальта и повышенное содержание кислорода.

4. Рентгеноспектральным микроанализом выявлено, что порошки, полученные методом ЭЭД из отходов твердых сплавов марок ВК8 и Т15К6, на поверхности содержат большое количество кислорода.

5. Показано, что полученные порошки имеют искаженные кристаллические решетки и состоят из следующих фаз: ВК8 – W, W_2C, α-WC, β-WC; Т15К6 – W, W_2C, α-WC, β-WC, TiC.

6. Установлено, что микротвердость полученных порошков выше, чем у исходного сплава.

Таким образом, проведенные исследования физико-механических свойств порошков, полученных ЭЭД из отходов твердых сплавов порошков ВК8 и Т15К6, позволяют наметить перспективные направления их применения:

- плазменно-порошковая наплавка;
- наплавка под слоем флюса;
- наплавка в среде защитных газов;
- детонационное напыление;
- плазменное напыление;
- гальваническое нанесение покрытий (хромирование, никелирование, железнение);
- модифицирование литейных сплавов;
- при изготовлении пластин спеченных твердых сплавов и др.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Дворник М.И.** Разработка физико-химических и технологических основ переработки вольфрамокобальтового твердого сплава электроэрозионным диспергированием: дис. ... канд. техн. наук. Хабаровск, 2006. 116 с.

2. **Марусина В.И., Филимоненко В.Н.** Взаимосвязь теплового режима искрового разряда с формой и диапазоном распределения частиц микропорошка карбида вольфрама по размерам // Порошковая металлургия. 1984. № 6. С. 10–14.

5. **Агеев Е.В., Агеева Е.В.** Исследование химического состава порошков, полученных из отходов твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: матер. IV Междунар. науч.-техн. конф.: в 2-х ч. Ч. 2. Курск, 2006. С. 146–150.

4. **Филимоненко В.Н., Марусина В.И.** Получение карбидов вольфрама в искровом разряде // Электронная обработка материалов. 1980. № 6. С. 47–50.

5. **Ермаков С.С., Вязников Н.Ф.** Порошковые стали и изделия. Л.: Машиностроение, 1990. 319 с.

6. **Марусина В.И.** и др. Структура и фазовый состав диспергированного электроискровым методом сплава WC–Co // Порошковая металлургия. 1991. № 5. С. 75–79.

УДК 621.791.92

М.А. Глебова, А.Б. Корнев, В.В. Глебов *(Волжская государственная академия водного транспорта, г. Нижний Новгород)*
E-mail: rt@aqua.sci-nnov.ru

Сравнительные исследования свойств газотермических покрытий и систем покрытие–низколегированная сталь для эксплуатации при повышенных температурах

Исследовано влияние жаростойких газотермических покрытий на механические свойства основного материала детали при повышенных температурах. Проведены эксперименты по сварке и гибке листовых материалов с покрытием. Установлено, что жаростойкое газотермическое покрытие из нихромового сплава не снижает механические и технологические свойства основы.

Ключевые слова: *газотермическое покрытие, механические свойства, вибрация, сварка, гибка, технологические свойства.*

The influence heat resisting thermal spray coatings on mechanical properties of the basic material of a detail is investigated at the raised temperatures is investigated. Experiments on welding and bending sheet materials with thermal spray coatings covering are lead. It is established, that the heat resisting thermal spray coatings from Ni–Cr an alloy does not reduce mechanical and technological properties of a basis.

Keywords: *thermal spray coatings, mechanical properties, vibration, welding, bending, technological properties.*

Для защиты от высокотемпературной коррозии широкое применение находят жаростойкие покрытия, получаемые газотермическим напылением [1–3]. Эти покрытия эффективно предотвращают высокотемпературную коррозию углеродистых и низколегированных сталей, обладающих более высокой технологичностью в отличие от высоколегированных жаростойких сталей. При сварке низколегированных сталей не требуется предварительный подогрев и последующая термообработка для предотвращения образования трещин.

Технология газотермического нанесения покрытий достаточно производительна, экологически чиста и не оказывает воздействия на структуру основного материала и его механические свойства [4]. Однако в процессе эксплуатации на горячих поверхностях между материалами основы и покрытия возможны интенсивные диффузионные процессы [5]. Вследствие этих процессов возможно изменение механических свойств основного материала детали.

Механические свойства основного материала в системе с покрытием в условиях высокотемпературной эксплуатации изучены мало и в недостаточном объеме. Необходимые конструкторам и технологам справочные данные для систем покрытие–основа (далее систем) в литературных источниках практически не приводятся.

Зачастую конструктивные размеры и форма деталей из-за труднодоступности мест напыления не позволяют получить газотермическое покрытие высокого качества. В этом случае предпочтительнее наносить покрытие на заготовки, а затем производить необходимые технологические операции (например, сварку, гибку и др.). Сведения о поведении покрытий при операциях сварки и гибки, о влиянии покрытий на технологические свойства основного материала также отсутствуют.

В связи с этим актуальной является задача установления влияния газотермического покрытия не только на механические свойства основы в условиях эксплуатации при повышенных температурах, но и на технологичность систем с углеродистыми или низколегированными конструкционными сталями.

В данной работе исследовано воздействие известных жаростойких материалов (NiCr, Al, ПН85Ю15, Al_2O_3 и сочетаний этих материалов в покрытии) на механические свойства стали Ст3 для обоснованного выбора материала газотермического покрытия при изготовлении топочного агрегата для сушки зерновых культур и обогрева производственных помещений. Метод нанесения покрытий – газотермическое напыление плазменным и электродуговым способами.

Несмотря на то что реальные рабочие температуры горячих поверхностей топочного агрегата должны быть не выше 100...300 °С (горячие поверхности охлаждаются теплоносителем – скоростным потоком воздуха или водой), в экстремальных ситуациях при отклонениях от нормального режима работы высокие температуры могут реализовываться на стенках и приводить к прогарам при отсутствии жаростойкого покрытия. Поэтому механические свойства систем определяли в широком интервале температур

(20...1000 °С) по ГОСТ 9651–84 "Металлы. Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах" на цилиндрических образцах диаметром рабочей части 5 мм. Для сравнения была взята высоколегированная сталь Х18Н10Т.

Также для сравнения поведения систем с различными вариантами покрытий в экстремальных условиях были проведены испытания длительной прочности на установке АИМА-5-2 на цилиндрических образцах с рабочим диаметром 10 мм и длиной 100 мм при температуре испытаний 700 °С, нагрузке 3000 Н. Методика испытаний соответствовала требованиям ГОСТ 10145–81 "Металлы. Метод испытания на длительную прочность".

Нагревательное устройство (трехсекционная электропечь с дилатометрическим терморегулятором) обеспечивало равномерный нагрев образца до заданной температуры и сохранение заданного уровня температуры в течение испытания. Установленный в захватах испытательной установки образец нагревали до заданной температуры и выдерживали 1 ч. После нагрева и выдержки при заданной температуре к образцу плавно прикладывали нагрузку и фиксировали деформацию образца во времени.

Топочные агрегаты в большинстве своем испытывают вибрационные нагрузки, поэтому были также проведены испытания при переменной растягивающей нагрузке (65...260 МПа) с коэффициентом асимметрии цикла $R = 0,25$ при частоте 10 Гц на машине МУП-20 на базе 10^5 циклов с использованием плоских образцов с газотермическим покрытием на рабочей части. Размеры рабочей части образцов: длина 180 мм, ширина 50 мм, толщина 4,8 мм. Толщина покрытия в одном слое 0,2 мм.

Вибрационные испытания были проведены, прежде всего, для выбора наиболее устойчивого к вибрации покрытия, а также для установления влияния циклической нагрузки на сопротивление усталости основы. Дополнительно к пульсирующему растяжению исследовали влияние концентраторов напряжения в виде сварного шва и зонного высокотемпературного термоциклирования по режиму: нагрев кислородно-ацетиленовой горелкой до 700...800 °С, охлаждение струей сжатого воздуха до 90...100 °С. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Испытаниями установлено, что покрытия, не подвергнутые предварительному диффузионному отжигу, не снижают выносливость стали при циклическом растяжении. Наблюдения показали также, что покрытия разрушаются практически одновременно с достижением предела выносливости основным материалом. Исключением является оксидное теплозащитное покрытие, которое осыпается практически при первых циклах испытаний. В связи с этим покрытие из оксида алюминия Al_2O_3 было исключено из дальнейших испытаний и исследований.

Таблица 1

Исходные данные и результаты испытания системы переменным растягивающим напряжением 65...260 МПа с частотой 10 Гц

Материал образца, состав покрытия	Режим термообработки	Число циклов до разрушения, 10^5
Ст3 + струйно-абразивная обработка	–	3,0
Ст3 + сварной шов + + струйно-абразивная обработка		2,9
Ст3 + Al		3,7
Ст3 + Al + Al_2O_3		4,2
Ст3 + NiCr		3,6
Ст3 + NiCr + Al		3,4
Ст3 + NiCr + Al + NiCr		3,5
Ст3 без покрытия	1050 °С, 2 ч	2,9
Ст3 + NiCr + Al		1,6
Ст3 + сварной шов + Al		0,6
Ст3 + NiCr + Al	50 термоциклов	2,3
Ст3 + NiCr		2,0
Ст3 + Al		1,7

Значительное влияние на выносливость стальной основы образцов оказывают концентраторы напряжений и предварительная термообработка: диффузионный отжиг, теплосмены и термическое воздействие при сварке снижают выносливость системы при циклической нагрузке.

Необходимо отметить, что в результате испытаний установлено, что газотермические покрытия нивелируют действие микронеровностей (как концентраторов напряжений), образованных струйно-абразивной подготовкой, являющейся обязательной стадией технологического процесса.

Результаты механических испытаний по ГОСТ 9651–84 представлены в табл. 2.

Результаты высокотемпературных кратковременных механических испытаний (см. табл. 2) свидетельствуют о сохранении системой прочности и жесткости, а значит, и формы в сравнении со сталью без покрытия и высоколегированной коррозионно-стойкой сталью.

Таблица 2

Влияние температуры на механические свойства системы Ст3–покрытие NiCr + Al

Материал образца, состав покрытия, режим термообработки	Температура испытаний *T*, °C	Условный предел прочности $\sigma_в$, МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение δ, %
Сталь 08Х18Н10Т, без покрытия	20	637	262	60,8
	600	437	160	35,8
	800	–	51	–
	1000	57	40	72,7
Сталь Ст3, без покрытия	20	665	648,5	10,4
	600	214	193	20,5
	800	69	33,5	69,5
	1000	29	16	66,0
Сталь Ст3, NiCr + Al	20	693	666	8,98
	600	253	234	15,5
	800	65	45	57,1
	1000	36	26	64,55
Сталь Ст3, NiCr + Al; обмазка № 1; 2 ч при 1000 °C	20	548	326	22,3
	600	253	207	24,2
	800	–	–	–
	1000	38	26	51,56
Сталь Ст3, NiCr + Al; 0,2 + 0,2 мм; обмазка № 2; отжиг при 1050 °C, 1 ч	20	561	368	7,0
	600	248	201	27,4
	800	88	58,6	55,9
	1000	36	28	43,1

Примечание. Обмазку применяли для защиты покрытия из алюминия от стекания при нагреве выше температуры плавления: обмазка № 1 – жидкое стекло; обмазка № 2 – каолин 46 %, графит 50 %, жидкое стекло 3,7 %, борная кислота 0,3 %.

Результаты испытания на длительную прочность были проведены в сравнении для систем с покрытиями, составы и способ нанесения которых приведены в табл. 3. Температура испытаний составляла 700 °C, растягивающие напряжение – 40 МПа.

Результаты испытаний показывают, что при перегреве (до температуры 700 °C) исследуемые системы не могут эксплуатироваться длительное время. Однако кратковременное повышение температуры менее опасно в случае применения следующих составов покрытий: NiCr + Al; NiCr + Al + NiCr и ПН85Ю15 в сравнении с покрытием из алюминия. При этом наиболее резкое снижение длительной прочности систем с алюминиевым покрытием наблюдается после предварительной термообработки.

Используя металлографическую установку ИМАШ-5С, проводили исследования в процессе нагрева и деформирования систем с различными покрытиями. Наблюдения процесса высокотемпературной обработки системы с покрытием из алюминия показали, что при температуре выше 600 °C в составе покрытия образуются алюминиды Fe–Al.

Микротвердость алюминидов изменяется при удалении от границы контакта к поверхности. Из диаграммы состояния Fe–Al следует, что железо и алюминий образуют различные соединения и твердые растворы: FeAl; Fe_2Al; Fe_3Al; $FeAl_2$; Fe_2Al_5; $FeAl_3$; твердый раствор, содержащий FeAl; твердый раствор Al в α-железе.

Алюминиды железа Fe_2Al_5, $FeAl_3$ имеют повышенную микротвердость порядка 10 000...12 000 МПа; $FeAl_2$ – 6500...8000 МПа; твердый раствор Al в α-железе – 3800...4400 МПа. При нагреве до 1000 °C образуется весь набор интерметаллидов и твердый раствор, содержащий FeAl.

В процессе высокотемпературной деформации при 700 °C при напряжениях, близких к пределу текучести основного металла, происходит хрупкое разру-

Таблица 3

Результаты испытаний системы на длительную прочность

Состав покрытия	Способ нанесения	Предварительная диффузионная обработка	Время до разрушения	Относительное удлинение δ, %	Относительное сужение ψ, %
Алюминий	ЭДМ	Без ТО	1 ч 38 мин	46,4	99
Алюминий + + обмазка № 2		ТО при 1000 °С, 1 ч	1 ч	77,2	99,1
NiCr + Al		Без ТО	4 ч 48 мин	29,6	98,6
NiCr + Al + NiCr			15 ч 4 мин	34,5	97,1
ПН85Ю15	Пл		5 ч 2 мин		
Сталь Ст3 (без покрытия)	–		2 ч 22 мин	70	98,2

Обозначения: ЭДМ – электродуговой способ нанесения покрытия; Пл – плазменное напыление; ТО – термическая обработка.

шение покрытия клиновидными трещинами (рис. 1). Это объясняет снижение результатов механической прочности систем с покрытием из алюминия после предварительной термообработки, представленных в табл. 1–3.

При термообработке систем с покрытием NiCr + + Al до 800 °С граница контакта и слой покрытия из NiCr визуально не имеют изменений. Значительные изменения наблюдаются в слое алюминия в результате взаимодействия со слоем NiCr. По результатам измерения микротвердости зона алюминия, контактирующая с нихромом, переходит в моноалюминид никеля, далее к поверхности покрытия алюминиды проявляются в виде дисперсных выделений, плотность которых уменьшается к поверхности. Микротвердость на поверхности покрытия соответствует оксиду алюминия. Повышение температуры термообработки до 1100 °С приводит к образованию диффузионной зоны на границе с основным материалом.

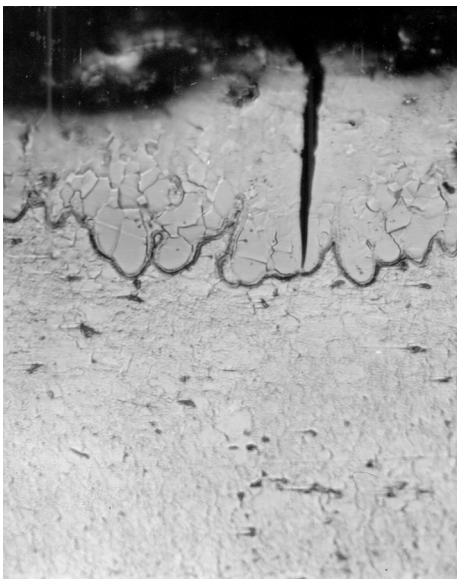


Рис. 1. Хрупкое разрушение покрытия из алюминия клиновидными трещинами в процессе высокотемпературной деформации (×300)

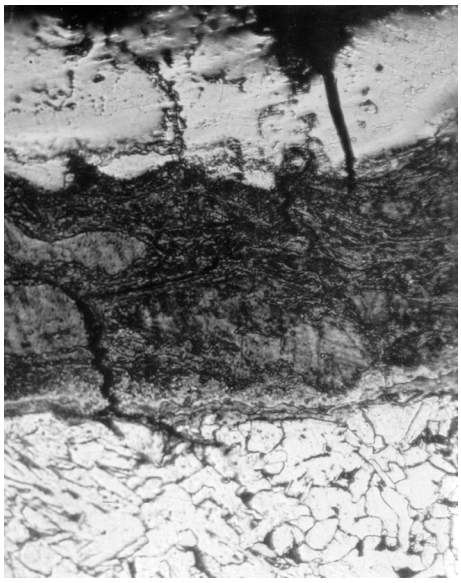


Рис. 2. Характер разрушения двухслойного покрытия NiCr + Al при 700 °С при напряжениях, близких к пределу текучести основного металла (×300)

При деформировании образцов в области упругой деформации трещины в покрытии практически не наблюдаются. Однако при значениях напряжений, близких к пределу текучести основного материала, удается наблюдать зарождение тонких микротрещин, которые по достижении предела текучести основного материала мгновенно распространяются до границы контакта и тормозятся на границе контакта или в диффузионной зоне (рис. 2).

Таким образом, по результатам испытаний и исследований наиболее работоспособной системой по механической прочности является система сталь Ст3–покрытие NiCr + Al, которая и была выбрана для дальнейших технологических испытаний гибкой и

Рис. 3. Обечайка камеры сгорания диаметром 460 мм, высотой 800 мм с покрытием из нихрома, нанесенным на листовую заготовку с двух сторон

сваркой при изготовлении имитатора корпуса топки (жаровой трубы).

Задача получения равномерного по толщине покрытия при механизированном напылении была решена расчетом шага между соседними полосами покрытия с учетом диаметра пятна напыления и скорости продольного перемещения аппарата. Для получения максимальной прочности сцепления были проведены эксперименты по варьированию параметров режимов напыления и установлению оптимальных режимов нанесения покрытий. Далее был выполнен эксперимент по гибке листа с покрытием, нанесенным с двух сторон, и сварка полученной обечайки.

Наносили два варианта покрытия: 1-й вариант – однослойное покрытие сплавом NiCr толщиной 0,3 мм, 2-й – двухслойное покрытие NiCr + Al общей толщиной 0,4 мм. Гибку осуществляли на трехвальцовом гибочном станке; стыковое соединение стальной обечайки с покрытием выполняли аргонодуговой сваркой.

Визуальный контроль поверхности листа после гибки (толщина листа 5 мм, диаметр обечайки 460 мм, высота 800 мм) показал отсутствие нарушений целостности покрытия. Аргонодуговую сварку стыкового соединения стали Ст3 с покрытием осуществляли без затруднений, точно так же, как и без покрытия. Визуально нарушений и отслаивания покрытия в околошовной зоне после сварки не наблюдалось (рис. 3).

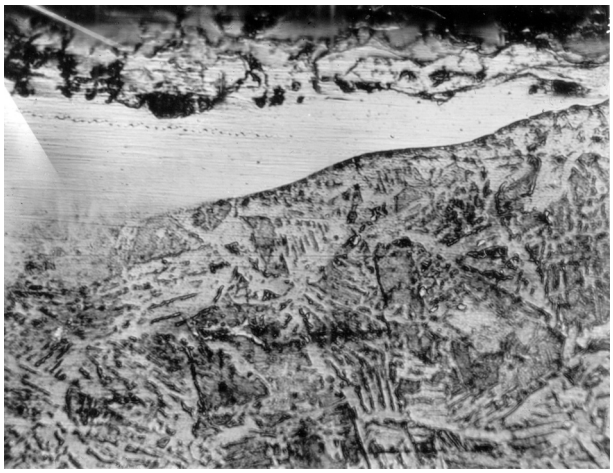


Рис. 4. Микроструктура сварного шва, выполненного по стали Ст3 с покрытием из нихрома, с последующей зачисткой шва от шлаков и нанесением слоя алюминиевого покрытия (×300)

После осуществления сварки и визуального обследования производили зачистку сварного шва от шлаков с помощью шлифовальной машинки. Сразу же после зачистки на зону шва было нанесено покрытие. Металлографическое исследование показало удовлетворительное состояние микроструктуры покрытия и границы контакта покрытия и основы (рис. 4).

Вывод

Проведенные исследования показали, что жаростойкие газотермические покрытия состава NiCr и NiCr + Al не снижают механические и технологические свойства углеродистой конструкционной стали, не разрушаются при вибрации и в процессе технологических операций гибки и сварки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Борисов Ю.С., Харламов Ю.А.** и др. Газотермические покрытия из порошковых материалов. Киев: Наукова Думка, 1987. 544 с.

2. **Газотермическое** напыление: учеб. пособие / Под общ. ред. Л.Х. Балдаева. М.: Маркет ДС, 2007. 344 с.

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

4. **Харламов Ю.А.** Газотермическое напыление покрытий и экологичность производства, эксплуатации и ремонта машин // Тяжелое машиностроение. 2000. № 2. С. 10–13.

5. **Тушинский Л.И.** и др. Методы исследований материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. М.: Мир, 2004. 384 с.

УДК 621.793.79

В.Ф. Косарев, А.А. Сова *(Учреждение РАН Институт Теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск),*
С.Б. Злобин, В.Ю. Ульяницкий *(Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск)*
E-mail: ss-18@ngs.ru

Свойства медных и алюминиевых покрытий, полученных детонационным и холодным напылением*

Рассмотрены свойства алюминиевых и медных покрытий, нанесенных методами холодного газодинамического напыления и детонационного напыления. Проведено сравнение микротвердости, температуро- и электропроводности, плотности, адгезии, когезии, прочности на сдвиг и стойкости к абразивному износу. Выявлено, что для получения покрытий с требуемыми функциональными и механическими свойствами необходимо правильно выбрать не только напыляемый порошок, но и метод нанесения покрытия.
Ключевые слова: *детонационное напыление, холодное газодинамическое напыление, порошковое покрытие, алюминиевое покрытие, медное покрытие.*

The properties of aluminium and copper coatings deposited by cold spray and detonation spray methods are investigated. Comparison of microhardness, thermal- and electrical conductivity, density, adhesion, cohesion, shear strength and abrasive wear resistance is performed. For deposition of coatings with special functional and mechanical properties it is necessary to choose not only spraying material but also the method of coating deposition is investigated.
Keywords: *detonation spraying, cold spray, powder coating, aluminium coating, copper coating.*

Введение

Порошковые покрытия характеризуются набором различных функциональных и механических свойств, которые определяются как материалом напыляемого порошка, размером частиц, их формой и др., так и методом нанесения покрытия и параметрами напыления. В настоящее время используют различные методы нанесения порошковых покрытий, значительная часть которых относится к методам термического напыления.

Физический принцип работы методов термического напыления заключается в нагреве наносимого материала до высоких температур (зачастую до полного или частичного плавления) с помощью источника тепловой энергии и последующего транспортирования частиц расплавленного материала до поверхности подложки. Источником тепловой энергии являются горящая смесь кислорода и жидкого/газообразного топлива (газопламенные методы), плазма (плазменные методы), электрическая дуга, луч лазера и т.д. Для транспортировки расплавленных частиц к подложке, как правило, используют газовый поток, который представляет собой газообразные продукты сгорания топлива или специально сформированный поток инертного газа [1].

Способ *детонационного напыления* (ДН) покрытий является одним из отлично зарекомендовавших себя на практике методов термического напыления [2]. Схема реализации детонационного напыления представлена на рис. 1.

Источником энергии для нагрева напыляемого материала в данной технологии является тепло, выделяющееся в результате детонации газовой смеси. Как правило, в качестве таких смесей используют сочетания кислород-ацетилен либо кислород-пропан, однако известны и другие варианты состава детонационной смеси. После инициирования детонации частицы, инжектированные в газовую смесь, нагреваются до высокой температуры и разгоняются высокоскоростным газовым потоком, формирующимся за ударной волной.

При высокоскоростном ударе частиц о подложку образуются так называемые сплэты, из которых и формируется покрытие. В настоящее время метод детонационного напыления широко применяется для нанесения различных покрытий из керамики, металлов и композитных частиц. Основным недостатком метода детонационного напыления, как и любого другого метода термического напыления, является высокая температура напыляемого материала, что может привести к интенсивному его окислению, а также возможному провоцированию нежелательных фазовых переходов [3, 4].

Помимо методов термического напыления, существует сравнительно новый метод *холодного газодина-*

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-01-00433-а; 09-08-00543-а и 08-01-00108-а) и Программ Президиума РАН 11 и 12.

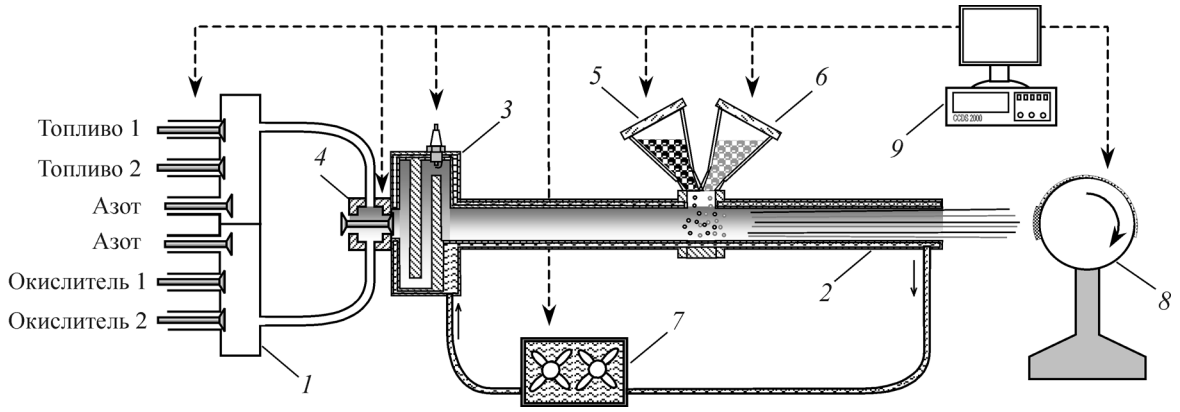


Рис. 1. Схема компьютеризированного детонационного комплекса:
1 – газораспределитель; *2* – ствол; *3* – камера зажигания; *4* – ствольный клапан; *5*, *6* – дозаторы порошка; *7* – блок охлаждения ствола; *8* – манипулятор; *9* – управляющий компьютер

мического напыления (ХГН), разработанный в Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича (г. Новосибирск) (рис. 2).

В данном методе частицы напыляемого материала не претерпевают плавления, а адгезия частиц на поверхности происходит за счет пластического течения материала при высокоскоростном ударе. Нагретый газовый поток в сверхзвуковом сопле служит для разгона напыляемых частиц до высоких скоростей, а также их некоторого подогрева с целью увеличения пластичности, однако температура газа всегда значительно ниже температуры плавления напыляемого материала.

Важно отметить, что метод ХГН может быть применен только для напыления достаточно пластичных материалов, в частности металлов, тогда как напыление керамики и других хрупких материалов данным методом невозможно.

Преимущества метода ХГН перед термическими методами очевидны – отсутствие плавления материала

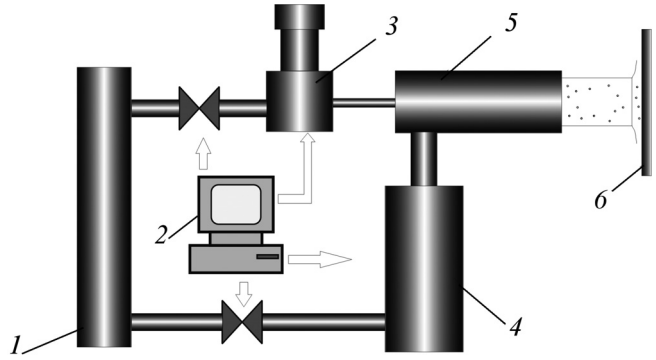


Рис. 2. Схема устройства установки ХГН:
1 – источник сжатого газа; *2* – пульт управления и контроля; *3* – дозатор порошка; *4* – нагреватель газа; *5* – сверхзвуковое сопло; *6* – подложка

снижает содержание оксидов и сохраняет начальный фазовый состав напыляемого материала. Однако некоторые механические свойства покрытий (например, адгезионная и когезионная прочность), нанесенных методом ХГН, зачастую оказываются ниже, чем свойства покрытий, нанесенных, например, детонационным напылением [1].

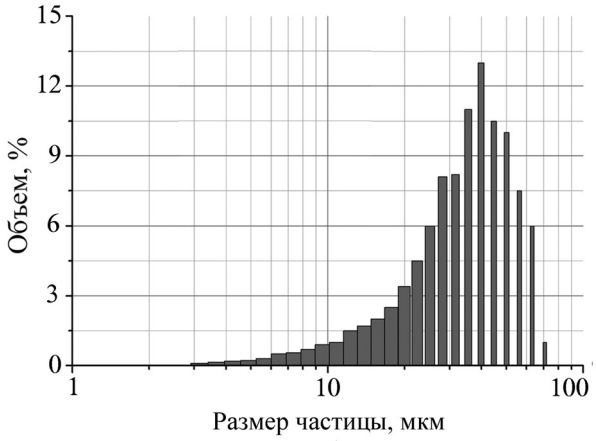
Цель работы – сравнение свойств покрытий, напыленных с помощью ХГН и детонационного напыления. В качестве тестовых материалов были выбраны алюминий и медь. Данные материалы широко используются для нанесения различных покрытий. Например, алюминиевые покрытия используют в качестве коррозионно-стойких защитных поверхностей, а также в качестве электропроводящих слоев на керамических подложках, медные покрытия – для создания поверхностей с высокой тепло- и электропроводностью.

Экспериментальное оборудование и материалы

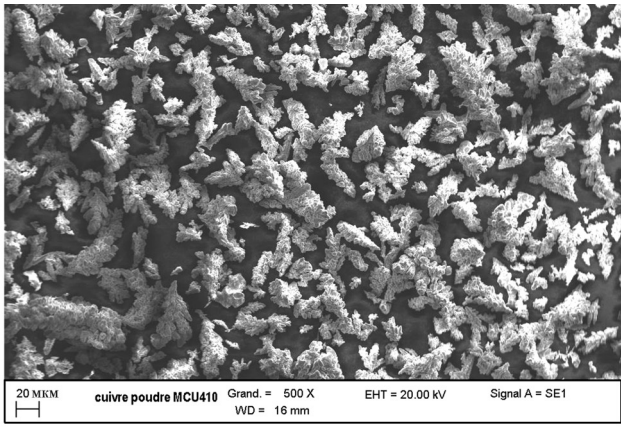
В экспериментах использовали порошки промышленный алюминиевый 350 TL и медный MCU 410, внешний вид которых и их распределение по размерам представлены на рис. 3 и 4. Для измерения распределения по размерам использовали прибор ALPAGA 500 NANO, оснащенный анализирующим программным обеспечением CALLISTO. Фотографии частиц получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega SBH.

Из рис. 3, *б* и 4, *б* видно, что порошки имеют несферическую форму, а средний размер 20...40 мкм является близким к оптимальному для напыления методом ХГН и приемлемым для метода детонационного напыления.

Для напыления использовали промышленную установку холодного напыления KINETIK 4000 (Германия) и установку детонационного напыления

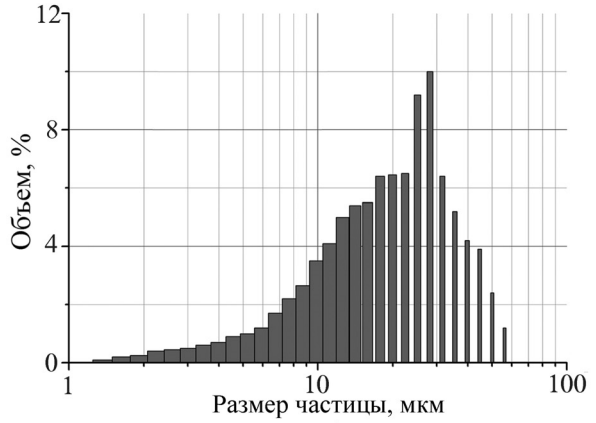


а)

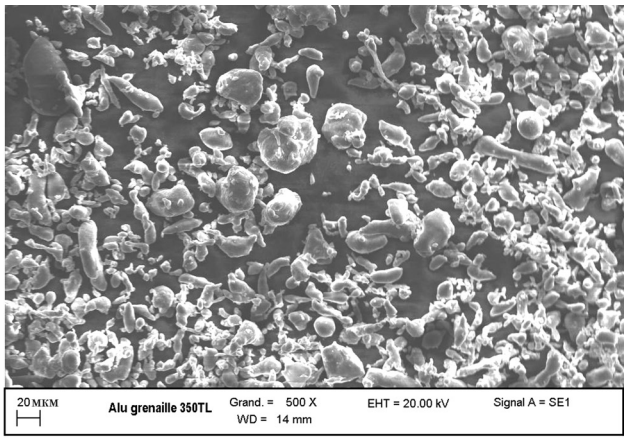


б)

Рис. 3. Распределение по размерам (*а*) и микроструктура (*б*) порошка меди (средний размер частиц d_{pav} = 39 мкм; среднекевадратичное отклонение σ_{d_p} = 15 мкм)



а)



б)

Рис. 4. Распределение по размерам (*а*) и микроструктура (*б*) порошка алюминия (средний размер частиц d_{pav} = 28 мкм; среднеквадратичное отклонение σ_{d_p} = 12 мкм)

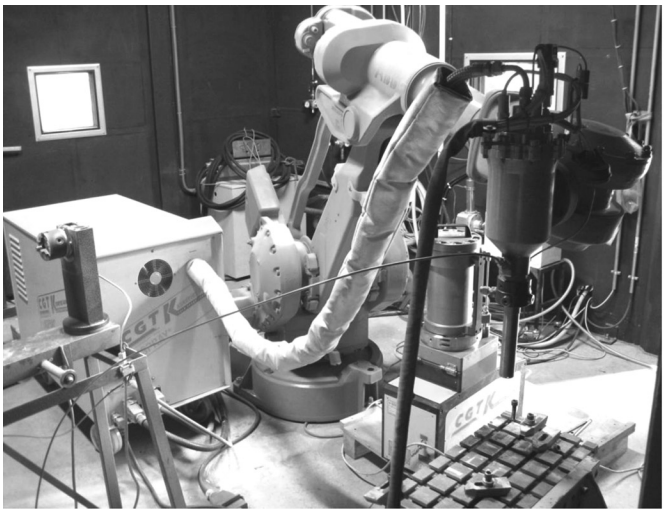
CCDS 2000, разработанную в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, внешний вид которых представлен на рис. 5.

Параметры напыления алюминия и меди для обоих способов указаны в табл. 1. В качестве подложек во всех экспериментах использовали алюминиевые пластины и цилиндры, подвергнутые пескоструйной обработке непосредственно перед напылением.

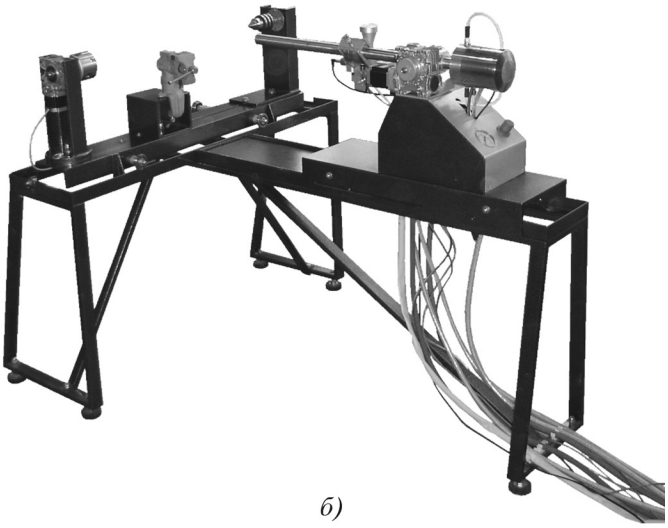
Для измерения плотности получаемых покрытий проводили напыление "толстых" слоев алюминия и меди толщиной до 3 мм, после чего из них изготавливали "таблетки" толщиной 2,5 мм и диаметром 12,5 мм. Для сравнения с литым металлом эталонные "таблетки" идентичного размера изготавливали из заготовок чистого (99,9 %) алюминия и меди. В результате взвешивания "таблеток" с точностью до 0,1 мг и измерения размеров с точностью до 10 мкм рассчитывали плотность покрытий. Контроль по эталонным образцам позволяет оценить точность измерений в 0,5 % по относительной плотности.

Температуропроводность измеряли с помощью аппаратуры LFA 427 (рис. 6).

Образец в форме шайбы помещали в держатель образца, который с помощью подъемной системы располагается в печи. После установления заданной температуры измерения фронтальная сторона пробы поглощает заданный импульс энергии излучения лазера. После поглощения энергии образцом в нем происходит выравнивание температуры. При этом с помощью ИК-детектора регистрируется относительное изменение температуры на обратной стороне образца. Математический анализ этого изменения



а)



б)

Рис. 5. Установки холодного газодинамического (*а*) и детонационного (*б*) напыления

Таблица 1

Параметры напыления

Параметр процесса	Алюминий 350 TL	Медь MCU 410
ХГН		
Давление торможения газа, МПа	3	3
Температура торможения газа, К	530	730
Расход порошка, г/с	0,3	0,6
Дистанция напыления, мм	35	35
Детонационное напыление		
Длина ствола, мм	800	800
Ввод порошка	350 мм от выходного сечения	350 мм от выходного сечения
Дистанция напыления, мм	200	200
Детонационная смесь	$C_2H_2 + 1{,}05O_2$	$C_2H_2 + 1{,}05O_2$
Заряд, %, от объема ствола	34	40

температуры во времени позволяет определить температуроводность.

Электропроводность измеряли методом, подробно описанным в [5]. В данной методике испытуемый цилиндрический образец радиусом R и толщиной δ помещали в двухконтурную катушку. По наружной обмотке пропускали постоянный ток и после его быстрого выключения с помощью осциллографа регистрировали электрический отклик во вторичной (внутренней) обмотке. Сравнение осциллограммы для испытуемого образца с осциллограммой эталонного образца (монолита алюминия или меди) позволяет получить относительное значение электропроводности тестируемого покрытия. Исследования проводили на образцах с покрытиями и эталонах размерами $R = 5$ мм и $\delta = 0{,}5...1$ мм.

Микротвердость покрытий по Виккерсу измеряли с помощью микротвердомера Buehler-254 с нагрузкой 0,49 Н. Средние значения вычисляли по пяти точкам, измеренным в интервале 500 мкм поперечного слоя покрытия.

Для измерения адгезии (прочности связи покрытия с подложкой) применяли известный штифтовой метод [6]. В данной методике предпочтительно использовать конический штифтовой образец (рис. 7), так как в отличие от цилиндрического, он позволяет достичь практически идеального "запирания" отверстия за счет предварительной "притирки" штифта.

Испытания проводили при толщинах покрытий около 3 мм при диаметре штифта 1 мм. Ввиду неболь-

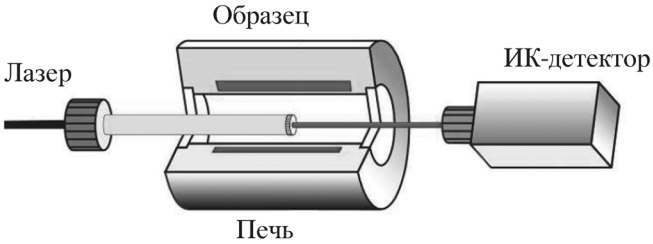


Рис. 6. Схема измерения температуропроводности

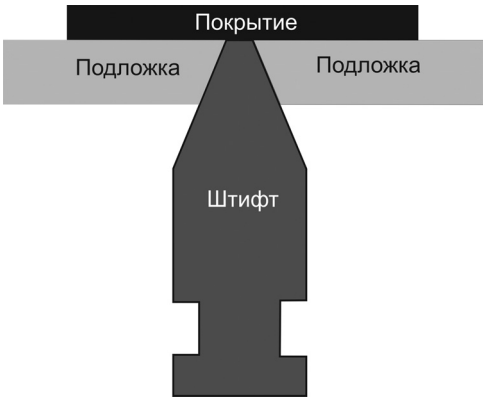


Рис. 7. Схема измерения адгезии с помощью конического штифта

шой (порядка 100 Н) нагрузки разрыва испытания осуществляли на специализированной разрывной машине рычажного типа с точностью измерения нагрузки не ниже 5 %.

Для измерения когезии (прочности поперек слоя покрытия) напыление проводили на цилиндрический образец, состоящий из двух состыкованных торцами частей. На место стыка наносили слой покрытия толщиной до 1 мм. Затем покрытие протачивали на токарном станке до калиброванной толщины 0,5 мм и проводили испытание в разрывной машине Zwick Roell TC-FR/00TL A4K с измерением усилия разрушения образца. Средние значения определяли по трем образцам для каждого покрытия. Более подробно данная методика описана в работе [7].

Необходимо учитывать, что механическое воздействие на образец, происходящее при его проточке до калиброванной толщины, может исказить результаты когезионных тестов, поэтому в процессе проточки должны быть полностью исключены какие-либо вибрации и биения образца.

Для измерения прочности на сдвиг покрытие толщиной около 1 мм наносили на боковую поверхность цилиндрической заготовки из алюминиевого сплава.

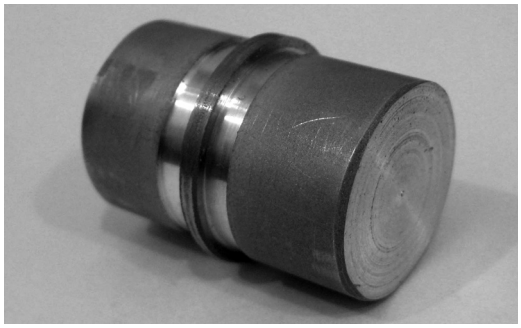


Рис. 8. Образец, подготовленный к испытанию на сдвиговую прочность

С помощью механической обработки изготавливали образец с калиброванным кольцом покрытия толщиной 0,5 мм (рис. 8).

Нагружением кольца через скользящую по цилиндру втулку в разрывной машине Zwick Roell TC-FR/00TL A4K производили сдвиг кольца покрытия с измерением усилия сдвига. При установке образца нужно обращать особое внимание на соосность цилиндра и втулки, а также на то, чтобы ось приложения нагрузки совпадала с их осью. Средние значения определяли по трем образцам для каждого покрытия.

Абразивный тест выполнен по стандарту ASTM G65. Особенностью использованной в экспериментах установки является возможность изменения силы прижима образца к резиновому диску. Это изменяет степень закрепления абразивных частиц – главный параметр, отличающий данный вид изнашивания от изнашивания закрепленными абразивными частицами. Он определяет, будет ли частица поступательно перемещаться, пластически деформируя поверхностные слои, или перекатываться, вызывая усталостные разрушения от высоких контактных нагрузок.

Расход корунда (средний размер гранул 200...250 мкм) составлял 2 г/с при нагрузке прижима образца 51 Н. Геометрические размеры тестируемого образца 25×60×5 мм; диаметр резинового диска 300 мм при ширине 15 мм. При испытаниях частота вращения диска составляла 120 об/мин, число оборотов при испытании одного образца – 2000.

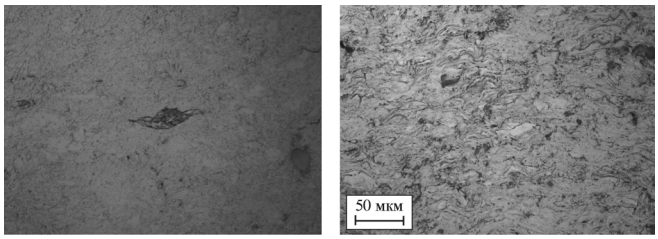
Микроструктуры покрытий получены с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss AxioScope с установленным программным обеспечением для анализа изображения Axiovision 4.7.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 9 и 10 представлены микрошлифы с травлением медного и алюминиевого покрытий, напыленных методами ХГН и детонационного напыления. В обобщенной табл. 2 приведены все результаты экспериментальных исследований свойств полученных алюминиевых и медных покрытий.

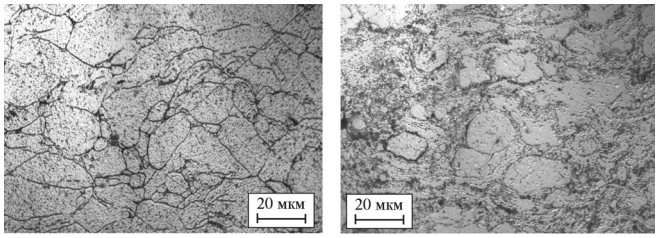
Из рис. 9 и 10 видно, что в процессе нанесения покрытий с помощью детонационного напыления происходит неполное плавление частиц. В результате этого покрытие имеет неоднородную структуру, состоящую из расплавленных и впоследствии затвердевших областей со сформировавшимися там крупными зернами, а также непроплавленных областей частиц, сохранивших первоначальную структуру порошка.

Покрытия, нанесенные методом ХГН, имеют однородную структуру по всей толщине, а в случае алюминиевого покрытия на микроструктуре отчетливо



а) *б)*

Рис. 9. Микроструктуры медных покрытий, полученных методами ХГН (*а*) и детонационного напыления (*б*)



а) *б)*

Рис. 10. Микроструктуры алюминиевых покрытий, полученных методами ХГН (*а*) и детонационного напыления (*б*)

видны границы между продеформированными частицами.

Медное покрытие, нанесенное с помощью метода ХГН, имеет более высокую плотность, тепло/электропроводность, чем покрытие, нанесенное с помощью детонационного напыления. Более высокая тепло/электропроводность объясняется, в первую очередь, более низкой температурой процесса ХГН и, следовательно, более низким содержанием оксидов в покрытии. Сравнение с чистой медью показывает, что ХГН-покрытия имеют более низкую тепло/электропроводность (на 10...15 %), однако следует сказать, что сравнение производится с эталонным образцом меди чистотой 99,9 %, тогда как чистота самого напыляемого порошка могла отличаться от эталона на несколько процентов в связи с окислением в процессе производства, транспортировки и хранения. Анализ содержания оксидов в порошке перед напылением не проводили.

Измерение микротвердости показывает некоторое ее повышение в ХГН-покрытиях и значительное повышение в детонационных покрытиях. В случае ХГН это объясняется упрочнением частицы вследствие интенсивной деформации в процессе высокоскоростного удара, тогда как в случае с детонационным напылением это связано, скорее всего, с процессом плавления/затвердевания меди.

Адгезия медного ХГН-покрытия и детонационного покрытия и стойкость к абразивному износу оказались приблизительно равными, тогда как когезия и прочность на сдвиг у детонационных покрытий существенно выше. Это связано, в первую очередь, с плавлением материала в процессе детонационного напыления и образованием более прочных связей между частицами, чем в случае ХГН, где связи образуются в процессе пластического течения материала без плавления. Не исключено и влияние остаточных напряжений компрессионного типа, хотя измерение их не проводили.

В случае с алюминием покрытия, нанесенные с помощью детонационного напыления, имеют более

Таблица 2

Свойства покрытий

Свойства	Медь			Алюминий		
	Литой материал	ХГН	ДН	Литой материал	ХГН	ДН
Плотность, кг/м^3	8930	8800	8600	2690	2490	2540
Пористость, %	–	1	4	–	8	6
Температуропроводность, мм^2/с	111	91	77	92	47	52
Электропроводность, %	100	86	70	100	25	38
Микротвердость HV при нагрузке 0,49 Н	95	120	176	40	45	79
Адгезия, МПа	–	28	25	–	3,2	19
Когезия, МПа	–	40	139	–	130	136
Абразивный износ, мм^3/цикл	11,7	11,4	11,6	16,5	17	14,9
Прочность на сдвиг, МПа	–	8	63	–	9	44

высокую плотность, чем ХГН-покрытия. Можно предположить, что в этом случае параметры напыления, выбранные для ХГН-порошка алюминия 350 TL, не оптимальны и не приводят к интенсивной деформации всех напыляемых частиц при их ударе о подложку, что сказывается на увеличении пористости и уменьшении плотности. Скорее всего, именно более высокая пористость ХГН-покрытий приводит к тому, что их электро/теплопроводность оказывается несколько ниже, чем у детонационных покрытий.

При этом следует отметить, что тепло/электропроводность чистого литого алюминия значительно превышает этот показатель как у ХГН-покрытий, так и детонационных покрытий. Вероятно, это связано с наличием оксидной пленки на поверхности напыляемых алюминиевых частиц, что неизбежно сказывается на содержании оксидов в покрытиях. Важно отметить, что когезионная прочность обоих типов покрытий оказывается близкой, тогда как адгезия ХГН-покрытий уступает адгезии детонационных в несколько раз. Возможно, слабая адгезия алюминиевого ХГН-покрытия связана с наличием сильных остаточных напряжений, величина которых в толстых покрытиях весьма существенна.

В связи с этим в качестве перспективных исследований представляет интерес измерение зависимости адгезии ХГН-покрытий от толщины напыленного слоя. Кроме того, выбор для напыления другого порошка алюминия, более оптимального для ХГН, также как и порошка меди, более оптимального для детонационного напыления, может привести к другому соотношению свойств покрытий, полученных исследуемыми методами.

Заключение

Показано, что медные покрытия из порошка MCU 410, нанесенные методом ХГН, имеют более высокие тепло/электропроводные свойства, чем детонационные покрытия. Принимая во внимание данные результаты, можно заключить, что для нанесения электро/теплопроводящих медных слоев технология ХГН имеет преимущество перед методом детонационного напыления.

В случае с напылением порошка алюминия 350 TL эксплуатационные свойства детонационных покрытий оказываются лучше свойств ХГН-покрытий практически по всем измеренным параметрам.

Таким образом, для получения покрытий с требуемыми функциональными и механическими свойствами необходимо правильно выбрать не только напыляемый порошок, но и метод нанесения покрытия. В некоторых случаях может быть полезно сочетание двух методов. Например, нанесение адгезионного подслоя детонационным методом, а нанесение тепло/электропроводного покрытия методом ХГН.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Papyrin A., Kosarev V., Klinkov S.** et al. Cold spray technology. Amsterdam: Elsevier Science, 2007. P. 336.

2. **Gavrilenko T.P., Nikolaev Yu.A., Ulianitsky V.Yu.** D-Gun "Ob" detonation spraying // 14-th Intern. Thermal Spray Conf.: Proc. Kobe, Japan, 1995. P. 425–429.

3. **Smurov I., Ulianitsky V.** et al. Metallization of plastics by detonation spraying // ITSC-2008: Proc. Maastricht, Netherlands, 2008. P. 987–989.

4. **Ulianitsky V.** Computer controlled detonation spraying. Metallization of plastics as a result of "Tender" detonation spraying // 4-th European Summer School: Proc. Saint-Etienne, France, 2007. P. 8–9.

5. **Zlobin S.B., Pai V.V.** et al. Explosive compaction of aluminum powder and the structure of compacts, combustion, explosion, and shock waves. 2000. Vol. 36. № 2. 2000. P. 256–260.

6. **Гавриленко Т.П., Злобин С.Б.** и др. О штифтовом методе измерений прочности связей термических покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 8. С. 54–56.

7. **Ульяницкий В.Ю., Штерцер А.А., Злобин С.Б.** Детонационное напыление и исследование свойств покрытий из сплавов на никелевой основе и чугуна // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. № 11. С. 36–41.

УДК 669.15.621.785.52

И.Н. Росляков *(Курский институт государственной и муниципальной службы)*
E-mail: svesla@Kursknet.ru

Кинетика и термодинамика реакций в диффузионных слоях при науглероживании

Приведен анализ построения моделей скоростей реакции на поверхности стали, отражающих взаимосвязь между кинетикой и термодинамикой в диффузионных слоях при науглероживании.
Ключевые слова: *термодинамика, диссоциация, кислород, хемосорбция, термическая кинетика.*

The analysis of the building of the models reaction rates on the steel surface indicating interrelation between kinetics and thermodynamics in diffusive layers during carburization is presents.
Keywords: *thermodynamics, dissociation, oxygen, chemical adsorbtion, kinetics thermic.*

Одной из важных стадий процесса химико-термической обработки металла, в частности цементации, является химическая реакция на поверхности с одновременной адсорбцией ионов (хемосорбция). Накопление на поверхности насыщаемого металла вследствие ионного взаимодействия происходит из-за того, что поверхностная энергия стремится к минимуму.

Связь между величиной адсорбции Г и поверхностным натяжением δ описывается известным уравнением Гиббса

$$\Gamma = -\frac{\partial\delta}{\partial\mu_i},$$

где μ_i – химический потенциал (i-го) компонента.

Если насыщение производится одним компонентом (углеродом), то $\partial\mu_i = RT\frac{\partial a_c}{a_c}$, тогда величину адсорбции углерода можно представить следующим образом:

$$\Gamma = -\frac{\partial\delta a_c}{\partial a_c RT},$$

где a_c – термодинамическая активность углерода в твердом растворе, контактирующем с насыщающей атмосферой.

Известно, что термодинамическая активность компонента в растворе связана с его концентрацией выражением $a_i = fc_i$, где f – коэффициент активности. Для разбавленных растворов, каковым является аустенит, насыщаемый углеродом $f = 1$, поэтому можно записать

$$\Gamma = -\frac{C_c\partial\delta}{RT\partial C_c},$$

где $-\frac{\partial\delta}{\partial C_c} = G_c$ – поверхностная активность адсорбирующего вещества (углерода), которая характеризует способность этого вещества понижать поверхностную энергию при адсорбции.

Не вся поверхность насыщаемого металла способна присоединять к себе атомы адсорбата из внешней среды, а лишь часть поверхности, называемая активными центрами (или комплексами). Общая скорость реакции на поверхности металла определяется числом молей активированных комплексов на единицу объема, которые разлагаются в единицу времени, поэтому согласно теории абсолютных скоростей реакций можно записать

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{KT}{h}C^+, \qquad (1)$$

где $\frac{KT}{h}$ – константа скорости реакции (K – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, h – постоянная Планка); C^+ – концентрация активного комплекса.

Скорость хемосорбции на однородной поверхности будет зависеть от количества адсорбирующего вещества в насыщающей среде и от количества активных центров на поверхности, способных реагировать с атомами адсорбата (присоединять их к себе):

$$W_a = K_a C\theta^*, \qquad (2)$$

где K_a – константа скорости хемосорбции; C – концентрация адсорбата; θ^* – доля поверхности, занятая активными центрами (комплексами).

Сравнивая уравнения (1) и (2) и принимая за концентрацию активных комплексов концентрацию адсорбирующего вещества, соответствующую величине адсорбции, т.е. $C^+ = C = \Gamma$, получаем выражение для скорости реакции на поверхности

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{KT}{h}\Gamma\theta^*. \qquad (3)$$

В свою очередь, степень заполнения поверхности можно оценить по уравнению Ленгмюра

$$\theta^* = \frac{Kp}{1+Kp}, \quad (4)$$

где K – константа равновесия взаимодействия адсорбата с поверхностью металла (адсорбент); p – давление адсорбата.

При насыщении стали углеродом из газовой среды основной реакцией на поверхности является следующая:

$$CH_4 \rightarrow C_{\text{тв.р}} + 2H_2, \quad (5)$$

константа скорости которой будет равна

$$K_I = \frac{p_{H_2}^2 a_c}{p_{CH_4}}, \quad (6)$$

где p_{H_2} и p_{CH_4} – парциональные давления компонентов газовой атмосферы.

Поскольку реакции на поверхности стали носят обратимый характер, результатирующая скорость будет равна разнице между скоростью прямой и обратной реакции, т.е. для реакции (5) скорость будет равна

$$\vartheta = \vec{\vartheta} - \overleftarrow{\vartheta} = K' p_{CH_4} - K'' p_{H_2}^2 a_c.$$

Очевидно, что существует связь между скоростью реакции (5) с термодинамической константой равновесия. Действительно, если степень заполнения поверхности адсорбируемым веществом можно представить через термодинамическую активность [по аналогии с (4)], т.е.

$$\theta^* = \frac{Kp}{1+Ka_c},$$

то уравнение (3) будет отражать связь между кинетикой и термодинамикой поверхностной реакции при науглероживании стали.

Легирующие элементы, находящиеся в твердом растворе (в легированной стали), влияют на величины Г и a_c, что отражается на кинетике насыщения стали углеродом. В твердых растворах железа термодинамическая активность снижается под воздействием Cr, Mo, Ti, V и других элементов, что уменьшает скорость цементации сталей, легированных этими элементами [1–4].

Для анализа процессов, протекающих на поверхности раздела, необходимо также учесть массоперенос исходных продуктов из объема внешней среды, содержащей адсорбент, к границе раздела и продуктов реакции в обратном направлении. Степень влияния процессов переноса на скорость реакции зависит от температуры, давления и скорости потока газа.

Различают диффузионные (внешние) и кинетические (поверхностные) процессы в насыщающей сфере. Скорость переноса вещества и объема к поверхности металла за счет диффузии равна

$$\vartheta_g = \beta(C - C'),$$

а скорость реакции на поверхности (в кинетической области)

$$\vartheta_K = KC',$$

где β – коэффициент массопередачи; C, C' – соответственно концентрации реагирующего вещества в объеме и у поверхности; K – известная константа скорости реакции.

При равенстве количества вещества, расходуемого вследствие реакции (поглощаемого металлом) и доставляемого к поверхности из объема среды, т.е. при $\vartheta_g = \vartheta_K$, получается

$$\beta(C - C') = KC'. \quad (7)$$

Отсюда

$$C' = \frac{\beta C}{\beta K}.$$

Коэффициент массопередачи определяется выражением

$$\beta = \frac{Д}{\Delta},$$

где Д – коэффициент диффузии атомов адсорбата в газе; Δ – приповерхностный слой газа, в котором происходит диффузия.

Скорость насыщения металла атомами адсорбата из газовой сферы, можно оценить с помощью выражения

$$\vartheta_K = \frac{K\beta}{K+\beta} C = K^* C,$$

где K^* – константа скорости суммарного процента.

Величина, обратная K^*, называется сопротивлением ходу реакции, при этом

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{K} + \frac{1}{\beta},$$

где $\frac{1}{K}$ – кинетическое сопротивление, а $\frac{1}{\beta}$ – диффузионное сопротивление $\left(\frac{1}{\beta} = \frac{Д}{\Delta}\right)$.

Если $K >> \beta$, то согласно (7)

$$C' = \frac{\beta}{K} << C.$$

Вывод

Скорость поглощения адсорбата поверхностью металла определяется скоростью диффузии в газовой фазе (скоростью подвода вещества к поверхности). Если $K << \beta$, а $C' = C$, то скорость процесса определяется истинной кинетикой химической реакции на поверхности и не будет зависеть от условий диффузии в газовой сфере.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Гюлиханданов Е.Л., Кисленков В.В.** Определение константы скорости химической реакции при обработке стали в эндотермической атмосфере // Известия АН СССР. Металлы. 1978. № 3. С. 189–191.

2. **Хорошайлов В.Г., Гюлихандамов Е.Л.** Химико-термическая обработка стали. Ленинград: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1980. 78 с.

3. **Переверзев В.М., Росляков И.Н.** Кинетика диффузионного роста цементитных частиц в аустените при цементации хромистой стали // Известия АН СССР. Материалы. 1986. № 3. С. 194–196.

4. **Росляков И.Н.** Влияние легирующих элементов на стабильность цементации при науглероживании стали // Наука и технологии. Технология металлов. 2010. № 7. С. 9–14.

УДК 621.9.047

С.Н. Коденцев *(ОАО "Конструкторское бюро химавтоматики", г. Воронеж),*
Г.А. Сухочев, Е.Г. Смольянникова *(Воронежский государственный технический университет)*
E-mail: suhotchev@mail.ru

Технологическое обеспечение качества турбонасосных агрегатов комбинированными методами отделки и упрочнения

Рассмотрены возможности и результаты обеспечения эксплуатационных показателей нагруженных деталей энергетических установок технологическими методами. Показаны новые методы отделочной и упрочняющей обработки узких межлопаточных каналов сложной формы и средства технологического оснащения для их реализации. Проведена оценка возможностей комбинированных методов обработки для достижения заданных показателей качества турбин различных агрегатов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации.

Ключевые слова: *эксплуатационные показатели, энергетические установки, узкие каналы, комбинированные методы, упрочнение, турбина, экстремальные условия.*

Opportunities and results of maintenance of operational parameters of the loaded details of power installations technologically by methods are considered. New methods of finishing and strengthening processing of narrow channels of the complex form and means of technological equipment for from realization are shown. The estimation of opportunities of the combined methods of processing in achievement of the set parameters of quality of turbines of the various products working in extreme conditions of operation is lead.

Keywords: *operational parameters, power installations, narrow channels, combined methods, hardening, turbine, extreme conditions.*

Условия эксплуатации ряда транспортных систем определяют особенности конструктивных элементов нагруженных деталей, агрегатов, изделий в целом, а также особые требования к технологическим процессам их изготовления, особенности проведения основных операций. Для технологического обеспечения эксплуатационных показателей агрегатов перспективных двигателей необходимо выбирать наиболее уязвимые агрегаты и детали с точки зрения эксплуатации в экстремальных условиях. *Турбонасосный агрегат* (ТНА) занимает особое место при разработке перспективных транспортных систем. Он требует длительного цикла работ на всех этапах создания двигателя – проектирования, изготовления и отработки.

Наличие сложных элементов конструкции, высокая частота вращения, тесная взаимосвязь условий работы агрегата с процессами, протекающими в двигателе, являются причинами того, что количество дефектов по ТНА составляет до 70 % от количества дефектов по всему двигателю в период его отработки.

Главными направлениями технологического обеспечения качества ТНА с водородным насосом являются [1]: максимальная простота конструкции при минимальном числе деталей; минимальное количество сварных соединений; минимальное число наружных фланцевых разъемов; широкое использование точных литых заготовок; высокотемпературная газостатическая обработка литых заготовок; использование для изготовления высоконагруженных деталей заготовок, получаемых методом *горячего изостатического прессования* (ГИП); наличие турбин с узкими межлопаточными каналами переменного профиля (≤ 5 мм), получаемых прошиванием методами *электрофизической обработки* (ЭФО); отделочно-упрочняющая обработка межлопаточных каналов комбинированными методами; высокочастотная балансировка ротора в рабочем диапазоне.

Рабочее колесо (РК) водородного насоса высокого давления представляет собой сложную пространственную конструкцию, работающую при криогенной температуре в условиях высоких динамических нагрузок. Кроме того, колесо выполнено с изменяемым профилем межлопаточного канала, а сопряжение лопаток с основным и покрывным дисками – с галтелями радиусом 0,1...2,0 мм [1].

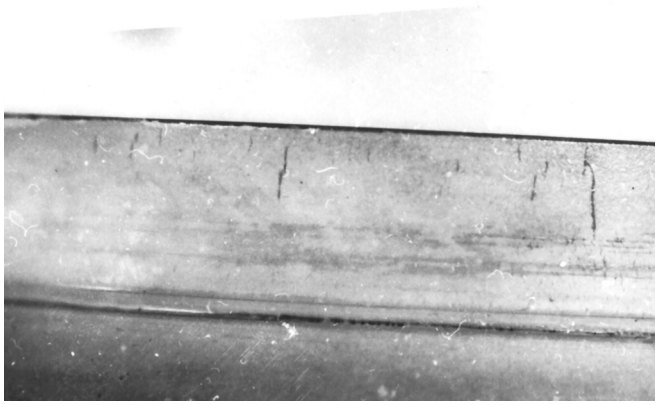


Рис. 1. Трещиноватый слой поверхности лопатки

Наличие в конструкции технологически труднодоступных элементов в ряде случаев исключает допуск в зону обработки инструмента для реализации отделочно-упрочняющих операций и требует разработки принципиально новых подходов к технологии обеспечения заданных показателей качества рабочих поверхностей деталей лопатки проточной части ТНА.

Самой нагруженной деталью ТНА является РК с наружным бандажом, выполненное из цельного куска высокопрочного сплава, а минимальный просвет между лопатками может быть менее 3 мм. Для нормальной эксплуатации транспортной машины требуется получать лопатки с погрешностями по геометрии не более ± 0,1 мм при параметре шероховатости поверхности *Ra* не более 0,8...1 мкм.

Усталостный характер трещин в лопатках связан с их циклическим нагружением, обусловленным высокочастотным воздействием переменных нагрузок от пульсирующего давления рабочего тела. В среде жидкого водорода при наличии микротрещин это приводит к резкому усилению расклинивающего эффекта и деструкции материала. В зонах концентрации напряжений влияние водорода существенно уменьшает величину разрушающего напряжения.

Анализ результатов предварительных экспериментальных исследований показывает зависимость эксплуатационных показателей деталей лопаток в среде водорода от механических свойств материала и характеристик его равномерного упрочнения в зоне концентратора напряжений [1]. Анализ характера повреждений, явившихся причиной выхода рабочих колес из строя, показывает, что к основным видам их отказов относятся: усталостный излом лопаток, выкрашивание и разрушение кромок лопатки и других элементов проточной части и т.п. (рис. 1, 2).

Опыт эксплуатации ТНА показывает, что распределение местных усталостных разрушений и износа по профилю лопатки идентично уровню воздействия

Рис. 2. Излом лопатки усталостного характера

рабочего тела в процессе эксплуатации лопаточных машин. Физико-механическое состояние поверхностного слоя межлопаточного канала в процессе эксплуатации при нестационарных нагружениях определяет работоспособность и надежность детали лопатки и транспортной машины в целом.

При обработке лопатки различными методами в ее поверхностном слое образуется множество разветвленных мелких трещин с выходом на поверхность (рис. 3), содержащих по глубине два участка: верхний h_1, на котором поля свободной поверхностной энергии одной стороны трещины и другой не перекрываются, а силы молекулярного притяжения между ними не проявляются; нижний h_2, на котором молекулярные поля одной и другой стороны перекрываются, и в результате этого между противолежащими стенками трещины на этих ее участках проявляют сжимающие действия силы молекулярного притяжения, постепенно возрастающие ближе к устью концентратора.

В случае проникновения в полость поры молекул рабочей среды они располагаются на участках поверхности трещины и преимущественно замыкают на себя

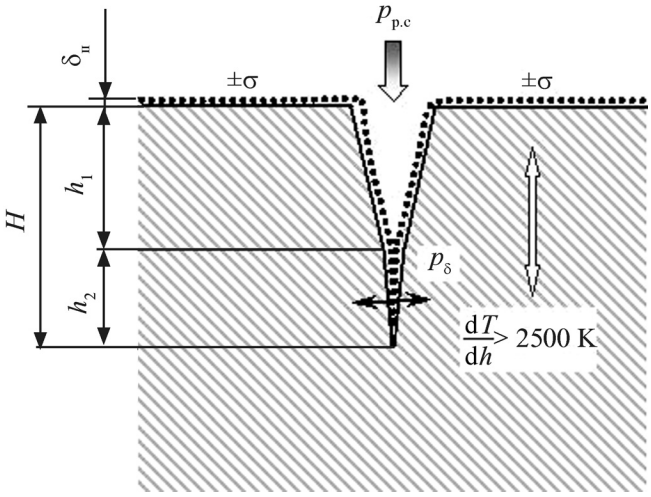


Рис. 3. Участок поверхности с микротрещиной

ранее некомпенсированные электрические поля материала, компенсируя или существенно снижая действующую сжимающую силу. Напряжения, создаваемые в устье поры от внешних эксплуатационных нагружений, разрушают связи между элементами кристаллической решетки, и трещина развивается внутри лопатки, вследствие чего произойдет дальнейшее нарушение ее поверхностного слоя, усиленное действием расклинивающего эффекта от адсорбционных слоев среды.

Избыток свободной энергии E_δ тонких устойчивых пленок, резко возрастающий с уменьшением толщины пленки $\delta_п$, – результат расклинивающего давления $p_\delta = -dE_\delta/d\delta_п$, всегда противодействующего уменьшению толщины пленки и уравновешиваемого внешними силами [1]. Расклинивающее давление сольватных пленок жидкости и особенно наличие адсорбционных слоев значительно тормозят смыкание микрощелей, обусловленное наличием тупиков, и даже полностью предотвращают его, когда молекулярные силы сцепления, действующие в наиболее узких частях микрощелей, оказываются недостаточными для вытеснения предельно тонких мономолекулярных и адсорбционных слоев.

При наличии высокого давления внешней рабочей среды $p_{р.с}$ расклинивающее давление равно

$$p'_\delta = -(dE_\delta/d\delta_п + p_{р.с}). \quad (1)$$

Расклинивающее давление в среде водорода

$$/p_{ркН}/ = p'_\delta = d\{A[\ln Bp_0)^2 - - (\ln BRTC_Н)^2]/d\delta_п\} + p_{р.с}, \quad (2)$$

где A и B – константы;

p_0 – давление водорода при степени покрытия поверхности $Q = 0$;

R – газовая постоянная;

T – температура внешней среды;

$C_Н$ – равновесная концентрация адсорбирующего водорода в растворе, являющемся внешней средой.

Условие достаточности для уравновешивания напряженности поверхностного слоя детали лопатки в экстремальных условиях

$$\sigma_{сж} > (\sigma^+_{э\,max} + p_{ркН}) - \sigma_т, \quad (3)$$

где $\sigma^+_{э\,max}$ – максимальное растягивающее напряжение, возникающее под действием на деталь эксплуатационных нагрузок и градиента температур;

$\sigma_т$ – предел текучести материала.

Выражения (1)–(3) показывают степень взаимного влияния состояния обрабатываемых материалов, газовой и жидкой фаз криогенных сред, градиентов температур, а также зависимость эксплуатационных показателей от основных факторов: механических свойств поверхностного слоя материала детали лопатки и характеристик микроуглублений в зоне концентратора напряжений. В этом случае повышение долговечности и безотказности нагруженных деталей лопатки и транспортных машин в целом решается технологическими методами.

Анализ технологических возможностей различных методов, средств технологического оснащения, учет явлений технологической наследственности от предшествующих этапов обработки позволяет установить критерии выбора наиболее эффективного комбинированного метода или комбинации последовательно применяемых способов поверхностной обработки применительно к конструкции каналов и условиям работы (табл. 1).

Выбор оптимальных режимов упрочняющей обработки, обеспечивающих стабильность эксплуатационных показателей поверхностного слоя канала малого сечения, проводится с учетом условия достаточности для уравновешивания напряженного состояния поверхностного слоя детали лопатки в критичных условиях эксплуатации [1]

$$\sigma_{сж} > (\sigma^+_{э\,max} + \sigma_{раск}) - \sigma_т, \quad (4)$$

где $\sigma_{раск}$ – напряжение от действия расклинивающего эффекта в микротрещинах поверхности от адсорбционных слоев среды.

Число циклов до начала образования трещин зависит от растягивающего напряжения и упругопластической деформации в зоне концентратора напряжений, которые, в свою очередь, напрямую зависят от пластичности материала и величины дефекта на поверхности лопатки. Таким образом, задача повышения ресурса работы детали лопатки сводится к получению равномерной степени наклепа $U_н$ и остаточных сжимающих напряжений по всему профилю межлопаточного канала при условии отсутствия дефектов поверхностного слоя лопаток.

Повышение КПД насосного оборудования в определяющей степени зависит от стабильности микрогеометрии и шероховатости проточной части, т.е. межлопаточных каналов. Правильный выбор способов технологического обеспечения эксплуатационных характеристик необходим для исключения возможности деструкции поверхностного слоя детали, которое осуществляется при условии [1]:

$$\sigma_{сж\,max} + \sigma^+_{э\,max} + \sigma_{раск} \geq \sigma_т, \quad (5)$$

Таблица 1

Способы обработки поверхностей межлопаточных каналов

Типовая деталь лопатки	Минимальное межлопаточное расстояние $b_{k\,\min}$, мм	Угол видимости труднодоступных поверхностей $\varphi_{\max}$, град.	Способ получения лопаточной детали	Наследованный параметр шероховатости *Ra*, мкм	Основной эксплуатационный показатель	Определяющий показатель качества поверхности	Наиболее эффективная схема (метод) поверхностной обработки межлопаточных каналов
Турбина компрессора	20...60	≥ 45	Литье	15...20	КПД	*Ra*	Струйно-абразивный
Крыльчатка насоса с открытыми каналами				20...40			Виброабразивный
			Фрезерование	10...15			Виброабразивный + + струйно-динамический
Колесо турбины компрессора	10...30	< 45	Литье	15...20	Ресурс КПД	$\sigma_{ост}$, $U_н$, *Ra*	Виброабразивный + виброударный
Крыльчатка насоса с закрытыми каналами (покрывной диск)		< 30		10...30			Виброэкструзионный + + струйно-динамический
			ГИП	20...40			Виброэкструзионный + + магнитоимпульсный
Колесо турбины ТНА с закрытыми каналами (бандаж)	5...10	< 30	Литье	20...50			Виброэкструзионный
				10...30			Комбинированный виброэкструзионный
	2...5	< 45	ЭФО	5...10			Комбинированный импульсный

где $\sigma^{+}_{э\,\max}$ – максимальное сжимающее напряжение, возникающее под действием на деталь эксплуатационных нагрузок.

Условие, исключающее этот перенаклеп:

$$\delta_{об} < \delta_{об.кр} = 0{,}008(\sigma_т - \sigma^{+}_{э\,\max} - \sigma_{раск}) \times \times (1 - 0{,}555 a_{н.\,дет}) \frac{a_{н.\,дет}}{k_E k_\delta}, \quad (6)$$

где $\sigma_{об}$ – прогиб контрольного образца после упрочнения;

$\sigma_{об.кр}$ – критический прогиб контрольного образца, соответствующий началу технологического или эксплуатационного перенаклепа поверхности;

$a_{н.дет}$ – глубина наклепа материала детали;

$k_E = E_{дет}/E_{об}$ – коэффициент, учитывающий соотношение модулей упругости материалов соответственно детали и образца;

$k_\delta = \delta_{об.дет}/\sigma_{к.об}$ – коэффициент, численно равный отношению прогибов обработанных в одинаковых условиях образцов из материалов соответственно детали и контрольного материала.

Для интенсификации электроэрозионной обработки и уменьшения измененного поверхностного слоя под последующую чистовую обработку создан способ эрозионно-термической обработки с управляемым перераспределением энергии между импульсом тока, обратной полной энергией импульса и энергией от горе-

Рис. 4. Электроды для прошивки узких каналов с термоактивным покрытием

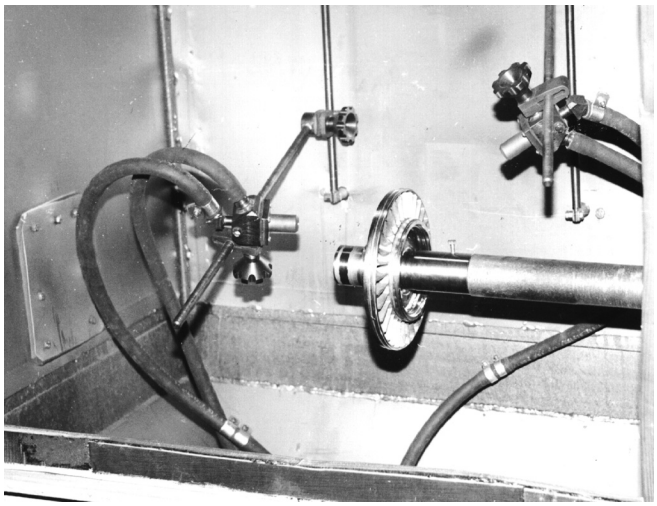


Рис. 5. Комбинированная обработка турбины микрошариками

ния материалов покрытия и инструмента после прекращения подачи тока. При этом на первом этапе обработки действуют все составляющие энергии (импульса и термического потока от кумулятивного воздействия), а далее сохраняется только "мягкий" режим воздействия импульса тока.

Наиболее просто организовать перераспределение энергии в нужные потоки при использовании профильного инструмента с переменным сечением (рис. 4), повторяющим профиль межлопаточных каналов деталей из жаропрочных сплавов. Для обработки профильным инструментом использовали электроэрозионный копировально-прошивочный станок AQ35L фирмы SODICK'S с внешним указателем формы импульса, который в случае повторения операций для различных каналов может использоваться только при настройке [2].

Входные и выходные кромки лопаток упрочняют микрошариками ∅ 50...200 мкм на установках эжекторного типа с использованием газожидкостной токопроводящей среды для интенсификации процесса и исключения перенаклепа (рис. 5). Конструкция установки предусматривает дозированную подачу микрошариков [3].

Для обработки межлопаточных каналов деталей лопатки "закрытой конструкции" разработана виброэкструзионная обработка [4]. Сущность данной технологии заключается в периодическом возвратно-поступательном продвижении (экструдировании) гранулированной рабочей среды через межлопаточные каналы детали при низкочастотных вибрациях.

Решены вопросы управления процессом обработки каналов, позволяющие обеспечивать высокое качество поверхностного слоя. Созданы средства технологического оснащения, позволяющие успешно осуществлять виброэкструзионную обработку. Однако результаты внедрения показали, что данный способ не позволяет достичь равномерности наклепа и стабильно повышать качество поверхности в узких (менее 5 мм) криволинейных каналах с углом раскрытия канала менее 45° [1].

Для решения этой задачи разработана комбинированная технология магнитно-импульсной обработки токопроводящими гранулами, где наряду с пластическим деформированием от действия магнитных импульсов применяется локальное анодное растворение [5]. Данный метод позволяет обеспечить уменьшение высотных параметров шероховатости на всей глубине канала и выровнять степень наклепа с разбросом значений в 2 %.

Основными показателями качества комбинированной обработки непрофилированным инструментом, которые определяют эксплуатационные свойства деталей лопатки, являются следующие характеристики обработанных поверхностей: снижение шероховатости; степень наклепа (относительное повышение микротвердости); глубина наклепа поверхностного слоя; глубина трещиноватого слоя; величина поверхностных остаточных сжимающих напряжений; степень равномерности распределения указанных показателей по обработанным поверхностям (рис. 6).

Фактическое определение заданных показателей качества по отдельности не дает полной картины обеспечения эксплуатационных показателей деталей лопатки. Комплексное влияние достигнутых показателей качества на наиболее важные эксплуатационные показатели, такие как КПД, определяется гидравлической расходной проливкой или продувкой, а ресурс работы поверхности лопатки (число циклов до

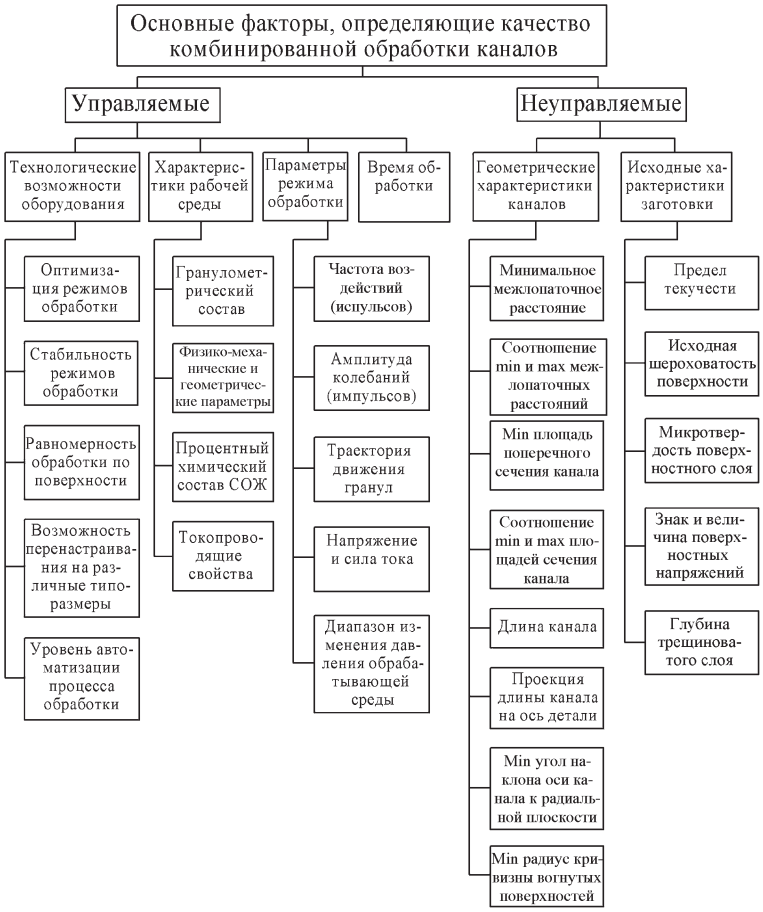


Рис. 6. Основные факторы, влияющие на качество комбинированной обработки поверхностей межлопаточных каналов

разрушения) выявляется при разгонных испытаниях турбин до разрушения.

Основные факторы, существенно влияющие на качество обработки поверхностей межлопаточных каналов [6], исходя из возможности практического воздействия условий обработки на вышеуказанные показатели качества, можно подразделить на две группы – неуправляемых и управляемых (управляющих) факторов (см. рис. 6). Эти группы состоят из подгрупп, объединяющих отдельные факторы, близкие по характеру своего влияния на показатели качества обработки.

Управляемые факторы характеризуют принципиальную возможность активного влияния условий обработки на показатели ее качества, поэтому эти факторы являются не только управляемыми, но и управляющими по отношению к качеству отделочно-упрочняющей обработки поверхностей межлопаточных каналов деталей.

Для обеспечения максимальной эффективности процессов комбинированной обработки необходима оптимизация всего комплекса управляемых (управляющих) факторов применительно к обработке конкретных деталей. Оптимизация одной из подгрупп управляемых факторов предполагает создание конструкций оборудования и оснастки, обладающих технологическими возможностями, необходимыми для эффективной реализации процессов комбинированной обработки [4].

Оптимизация остальных подгрупп управляемых факторов, а именно основных характеристик рабочей среды, параметров режима обработки и времени обработки, требует учета основных закономерностей процесса комбинированной обработки детали лопатки в зоне конкретного межлопаточного пространства.

Результаты отделочно-упрочняющей комбинированной обработки каналов турбины различными технологическими методами для обеспечения достижимых параметров качества поверхностного слоя турбины приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты отделочно-упрочняющей обработки каналов типовой турбины

Показатель качества обработки	Способ обработки (комбинация способов)			
	Виброшлифование	Виброшлифование + + струйно-динамическая обработка	Виброэкструзионная обработка	Магнитоимпульсная обработка + анодное растворение
Микротвердость, МПа	3200	3500	3500	4100
Изменение микротвердости, МПа	200	400	400	990
Степень наклепа, %	8	17	18	25
Глубина наклепа, мм	0,025	0,045	0,05	0,06
Параметр шероховатости *Ra*, мкм	2,7	2,1	1,7	1,1
Глубина микротрещин, мкм	5,5	3,5	2,2	1,0

Весь комплекс мероприятий позволяет достигнуть повышения качества, надежности и безотказности изделий на 20...40 %, что позволит снизить материальные затраты на устранение поломок в 2–3 раза, повысить производительность при изготовлении и испытаниях; повышение показателей качества деталей лопатки, что позволило поднять наработку на отказ в 2–3 раза, снизить потери от отказов ТНА в 3–4 раза в процессе контрольно-технологических испытаний.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Сухочев Г.А.** Управление качеством изделий, работающих в экстремальных условиях при нестационарных воздействиях. М.: Машиностроение, 2004. 287 с.

2. **Коденцев С.Н.** Механизм протекания процесса эрозионно-термической обработки деталей // Нетрадиционные методы обработки: сб. науч. тр. М.: Машиностроение, 2009. Вып. 9. С. 130–138.

3. **Пат.** на изобретение 2 008 183 РФ, МКИ[3] С 15 В 24 С 5/06. Установка для струйно-динамической отделочно-упрочняющей обработки деталей / Левченко А.В., Сухочев Г.А. // Открытия. Изобретения. 1994. № 4.

4. **Пат.** на изобретение 22 173 627 РФ, МПК[7] С 2 В 24 В 31/06. Способ вибрационной обработки / Сухочев Г.А., Бондарь А.В., Левченко А.В. // Открытия. Изобретения. 2001. № 26.

5. **Пат.** на изобретение 2 333 822 РФ. Способ комбинированной магнитоимпульсной обработки деталей лопаточных машин и устройство для его осуществления / Смоленцев В.П., Гореликов В.Н., Гренькова А.М. и др. № 2006141323; заявл. 22.11.06; опубл. 20.09.08, Бюл. № 26.

6. **Коденцев С.Н., Сухочева Е.Г.** Технология комбинированной обработки каналов малого сечения с обеспечением эксплуатационных показателей // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 11(35). С. 25–28.

УДК 678.026.3

А.А. Фомин, А.Б. Штейнгауэр, В.Н. Лясников
(Саратовский государственный технический университет)
E-mail: afominalex@rambler.ru

Биосовместимые наноструктурированные гидроксиапатитовые покрытия и технология их получения плазменно-индукционным напылением*

Выявлено, что наноструктурирование биосовместимых керамических покрытий является одним из основных направлений технологии перспективных материалов, в частности медицинских изделий, например внутрикостных имплантатов и эндопротезов. Покрытия имплантатов, получаемые известными способами, не обладают необходимой структурой и свойствами биомеханической совместимости, что ограничивает качество указанных изделий. Установлено, что применение термической активации основы изделия перед нанесением покрытия обеспечивает получение необходимого структурно-фазового состояния, в частности размера и формы зерен.

Ключевые слова: *наноструктура, гидроксиапатит, покрытие, размер зерна, сплэт, плазменно-индукционное напыление, индукционно-термическая активация.*

Nanostructuring biocompatible ceramic coatings production is one of the major goals in prospective material technology, particularly, in medical items, such as intraosseous implants and endoprostheses is investigated. Implant coatings obtained by the existing methods do not have the required structure properties of biomechanical compatibility, resulting in the mentioned item quality reduction. Application of the item base thermal activation preliminary to coating ensures the required phase and structure state, grain size and form in particular is stated.

Keywords: *nanostructure, hydroxyapatite, coating, grain size, splat, plasma induction spraying, thermal induction activation.*

Введение

Внутрикостные имплантаты представляют собой сложный комплекс разнородных по своим свойствам материалов. Главной отличительной особенностью таких изделий является наличие биоактивного интерфейса взаимодействия с костной тканью и чаще всего эту функцию выполняет кальций-фосфатная биокерамика в виде тонкого покрытия.

При напылении биокерамических материалов, таких как *гидроксиапатит* (ГА), в покрытии происходят значительные структурно-фазовые превращения, что сильно отражается на его свойствах. В процессе взаимодействия расплавленной частицы с основой скорость остывания достигает значений $10^5...10^7$ К/с [1]. При таких скоростях охлаждения материал частицы практически мгновенно затвердевает, не успевая кри-

* Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг. (гос. контракт № П2535 от 20.11.09).

сталлизоваться, т.е. в объеме материала сплэта формируется большое количество кристаллических критических зародышей, однако последующий рост закритических зародышей ограничен.

В процессе плазменного нагрева частицы ГА происходит ее термическая деструкция с образованием фаз: *оксигидроксиапатита* (ОГА), оксиапатита и, преимущественно, *трикальцийфосфата* (ТКФ) и *тетракальцийфосфата* (ТФ) [1, 2]. В свою очередь, с повышением температуры более 1843 К высокотемпературные фазы ТКФ и ТФ разлагаются с образованием оксида кальция CaO и испаряющегося оксида фосфора P_2O_5. Скорость резорбции составляющих фаз такого биокерамического покрытия в биожидкостях можно представить следующим образом: ГА << β-ТКФ < < ОГА < α-ТКФ < CaO < ТФ << *аморфный фосфат* (АФ) кальция.

Таким образом, происходит аморфизация покрытия, что также является причиной ускоренной резорбции покрытия, падения механических свойств и возможного отторжения внутрикостного имплантата [3, 4]. При установке имплантата на его поверхность действует усилие среза со стороны кромки компактной костной ткани сформированного костного ложа, поэтому покрытие, что касается механических свойств, должно обладать высоким значением прочности при срезе. Помимо указанного, поверхность самого покрытия должна характеризоваться высокими показателями морфологической гетерогенности и однородностью структуры.

В связи с этим целью данного исследования является разработка технологических режимов формирования ГА-покрытий с повышенными качествами биосовместимости за счет их наноструктурирования с применением метода плазменно-индукционного напыления. Для осуществления поставленной цели в данной работе исследовали влияние изменения технологических факторов плазменно-индукционного напыления на процессы структурообразования и получения биомеханических свойств покрытия.

Методика проведения исследования

Образцами служили титановые пластины толщиной 2 мм, на которых формировали биокерамические ГА-покрытия методом плазменно-дугового напыле-

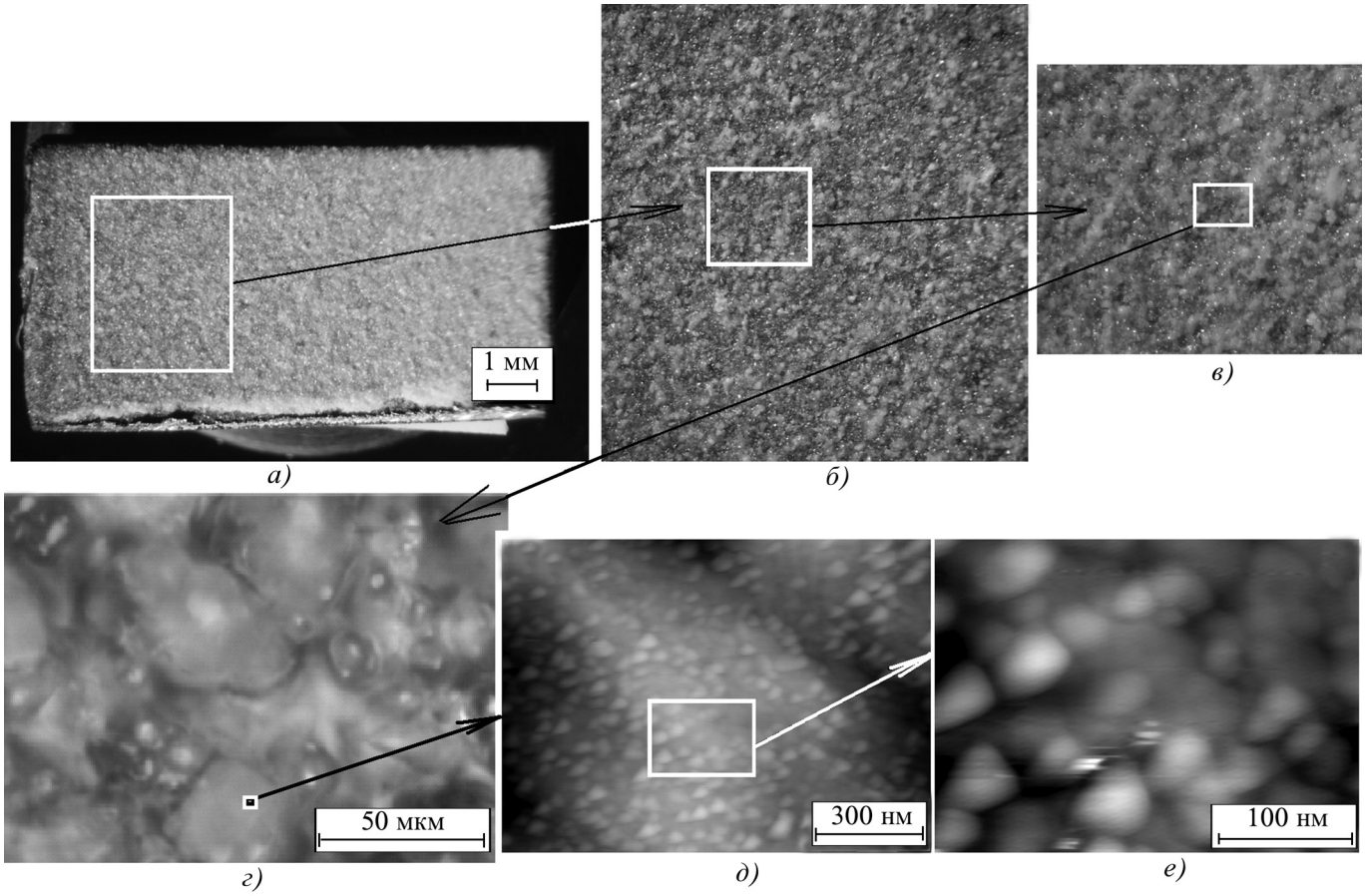


Рис. 1. Исследование ГА-покрытия методами оптической (*а–г*) и атомно-силовой (*д*, *е*) микроскопии

ния на установке ВРЕС 744.3227.001 при дистанциях напыления 90 и 130 мм, обеспечивающих необходимую теплопередачу; токе дуги плазматрона 540 А; напряжении 30 В; средней дисперсности частиц порошка ГА 90 мкм. При этом исследовали влияние скоростной термической активации основы перед напылением в интервале температур 20...600 °С, обеспечиваемом применением специально разработанного индукционного нагревательного устройства с керамическим муфелем индуктора для расположения и фиксации в нем титановых пластин.

Экспериментальные исследования структурно-фазового состояния ГА-покрытий проводили с использованием методов оптической и *атомно-силовой микроскопии* (АСМ) при последующей программной обработке микрофотографий и АСМ-изображений. При выявлении микроструктуры поверхности покрытий применяли микроскопы МБС-10, МИМ-8М, а также сканирующий мультимикроскоп СММ-2000 для получения изображений наноструктуры отдельных сплэтов в режиме АСМ (рис. 1).

Статистическая обработка предусматривала использование программно-аппаратного комплекса для анализа геометрических параметров микрообъектов АГПМ-6М. Параметры рельефа в нанометровом масштабе исследования оценивали методом профилометрии по АСМ-изображениям с использованием программного обеспечения комплекса мультимикроскопа СММ-2000. Механические свойства тонкого поверхностного слоя (глубиной несколько десятков микрометров) определяли разработанным методом измерения прочности при срезе, имитирующем погружение имплантата в костное ложе (рис. 2) [5].

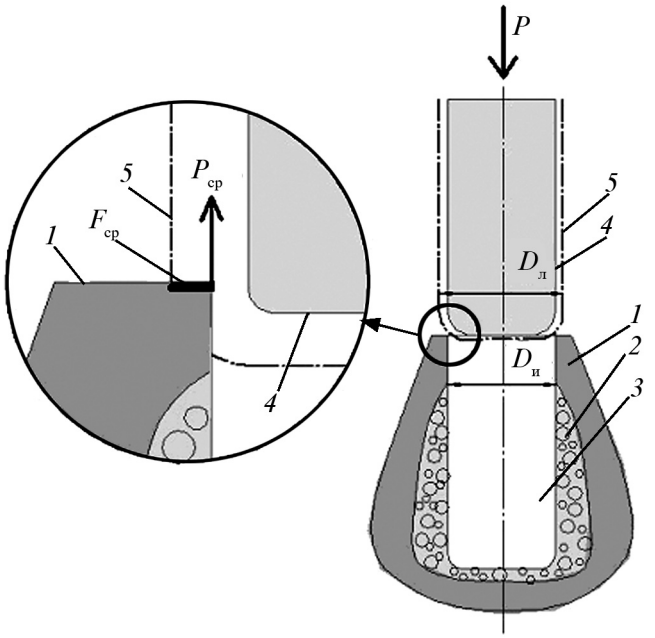


Рис. 2. Схема установки имплантата в костное ложе с натягом под нагрузкой *P* и возникающим усилием среза $P_{ср}$ на кольцевой участок площадью $F_{ср}$:
1 – компактная костная ткань; *2* – губчатая костная ткань; *3* – костное ложе диаметром $D_л$; *4* – цилиндрический дентальный имплантат диаметром $D_и$; *5* – биокерамическое покрытие

Результаты исследования и их обсуждение

Физические процессы, происходящие при газотермическом формировании порошковых покрытий, протекают в две стадии:

– нагрев напыляемого материала порошка и придание его частицам кинетической энергии в струе низкотемпературной плазмы;

– контакт оплавленных или расплавленных частиц с основой и образование покрытия из сплэтов, сопровождающееся процессами теплопередачи, высокоскоростного охлаждения и затвердевания с кристаллизацией или аморфизацией.

Дистанция напыления *L* позволяет эффективно регулировать тепловое воздействие на частицы порошка. Влияние дистанции напыления и дисперсности порошка компактного ГА сказывается на температуре $T_ч$ частиц, поступающих в канал сопла плазматрона под углом 95° к его оси, что соответствует конструктивному параметру плазматрона ГН-5. При расходе транспортирующего газа до 4...5 л/мин и плазмообразующего аргона – 60 л/мин данное влияние рассчитывали с помощью специализированной программы Jets&Poudres.

Расчетный диапазон изменения дисперсности составляет от 90 до 1 мкм. Считается, что в этих условиях мелкие фрагменты появляются вследствие диспергирования при термоударном дроблении керамических частиц порошка в струе плазмы, вызванном высоким температурным градиентом и ускоренным ростом фаз ТКФ и ТФ [6]. Показатели температуры частицы и дистанции напыления связаны со временем, отсчитываемым от момента ввода единичной частицы порошка в поток плазмы и до ее контакта с основой (рис. 3).

Проведенный расчет показал, что при использовании напыляемых порошков дисперсностью 30...90 мкм нагрев частиц у основы не превышает 800...1100 К. Эти частицы, находясь в твердом состоянии, имеют наибольшую температуру и скорость около 200...300 м/с на подлете к основе непосредственно перед контактом в отличие от мелких частичек размером менее 10 мкм. Объем таких частичек полностью проплавляется при температурах свыше 1843 К и может достигать температуры испарения. Скорость мел-

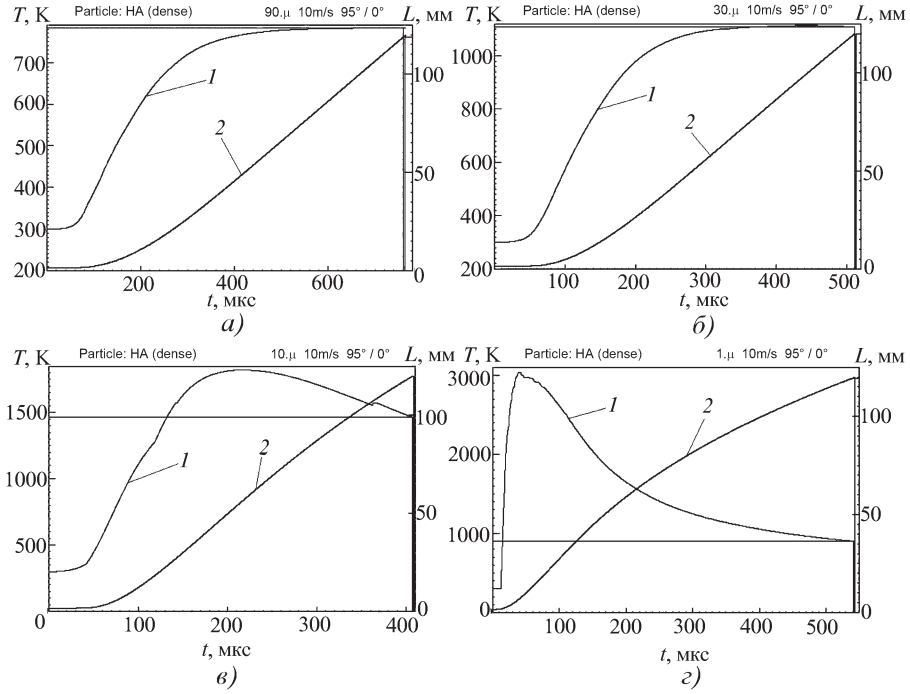


Рис. 3. Зависимости расчетной температуры $T_ч$ (*1*) частиц ГА и дистанции напыления *L* (*2*) от дисперсности порошков:
а – 90 мкм; *б* – 30 мкм; *в* – 10 мкм; *г* – 1 мкм

ких частиц у основы падает с 270 до 130...160 м/с при уменьшении диаметра частиц до 0,5...1 мкм.

Частицы могут иметь оплавленную поверхность, что обеспечивает их эффективное физико-химическое взаимодействие с материалом основы. При этом сплэты приобретают плоскую, тарельчатую и куполообразную форму, их поверхностный слой образован, в основном, округлыми и овальными наночастицами (нанометровыми зернами) или субмикрометровыми образованиями – агломератами наночастиц, субмикрометровыми зернами. Именно эти сплэты с наибольшей высотой 10...20 мкм, интенсивно охлаждаясь, претерпевают вышеуказанные структурные превращения, причем контактная температура и скорость охлаждения определяют тип структуры – аморфно-нанокристаллическую, нанокристаллическую или субмикрокристаллическую.

Следует отметить, что при затвердевании действуют и другие процессы, связанные с вязкопластическим течением, сдвиговой деформацией и т.д., которые могут способствовать образованию волокнистой, пластинчатой или комбинированной структуры.

Микроструктура поверхности ГА-покрытий имеет существенную зависимость от режимов напыления с предварительной индукционно-термической активацией основы. При этом наиболее гетерогенным является покрытие, обладающее максимальным числом поверхностных выступов или впадин на сплэтах в поле зрения микроскопа (таблица; рис. 4, см. с. 3 обложки).

Морфологическая гетерогенность ГА-покрытия имеет максимальное значение при 400 °С на дистанции 130 мм и уменьшается с ростом температуры предварительного нагрева основы, что особенно заметно на режимах *1–5* и *2–5*. При высокой температуре предварительного нагрева основы создаются условия увеличенного времени пребывания сплэтов в жидкотекучем состоянии, что приводит к их ускоренному растеканию.

Покрытия, формируемые без нагрева или при невысоких температурах предварительного нагрева основы, составляющих около 100...200 °С, характеризуются наличием большого количества непроплавленных частиц. Прочность компактного синтетического ГА невысока, поэтому наличие таких сплэтов из непроплавленных частиц может ухудшить механические свойства покрытия (см. рис. 4, *а*, *б*, с. 3 обложки).

Увеличение дистанции напыления сопровождается образованием значительного количества мелких структурных элементов поверхности или мелких сплэтов площадью до 5 мкм^2, возникших при дроблении более крупных частиц в струе плазмы [7]. В целом, наиболее частотными модами для плазменных покрытий являются значения 40...70 и 70...160 мкм^2, которые определяют комплекс свойств материала. Сдвиг этого показателя в сторону увеличения до 160...510 мкм^2 приводит к снижению морфологической гетерогенности и падению механических свойств, что особенно заметно на режимах *1–0*, *2–2* и *1–3* (см. рис. 4, *б*, с. 3 обложки).

Зависимость механических свойств, обусловленная структурными изменениями, носит сложный характер, что, вероятнее всего, определяется показателями более тонкой структуры на нанометровом или субмикрометровом уровнях [7, 8].

Особый интерес представляет исследование структуры поверхности покрытий имплантатов в нанометровом масштабе. При этом предполагается, что взаимодействие напыляемого материала и биоструктур происходит на нанометровом уровне размеров коллагеновых фибрилл, покрытых пластинками при-

Параметры микроструктуры ГА-покрытий

Номер режима получения образцов*	Режим напыления		Число элементов поверхности	Распределение элементов поверхности, %, по площади, мкм^2							
	Дистанция напыления, мм	Температура основы, °С		< 5	5...15	15...40	40...70	70...160	160...290	290...510	510...680
1–0	90	20	62	3,23	4,12	7,78	14,71	15,07	22,37	20,44	12,28
1–2		200	140	6,21	11,8	19,47	27,11	23,79	10,24	1,38	0,00
1–3		300	32	2,32	2,77	2,78	11,11	15,74	25,46	24,54	15,28
1–4		400	98	3,86	8,72	13,92	24,78	29,51	16,24	2,58	0,39
1–5		500	33	0,89	2,68	3,57	16,23	12,99	20,44	25,37	17,83
1–6		600	86	3,13	8,67	14,73	22,38	22,55	22,02	5,82	0,70
2–0	130	20	78	1,98	3,90	14,54	21,79	26,15	16,08	10,22	5,34
2–2		200	65	2,88	2,47	9,05	20,31	29,83	19,23	9,35	6,88
2–3		300	102	5,38	8,68	14,27	25,74	25,49	16,04	2,48	1,92
2–4		400	201	11,05	17,48	24,62	27,56	15,66	3,47	0,16	0,00
2–5		500	84	2,96	6,21	14,63	19,39	24,52	23,34	7,72	1,23
2–6		600	131	7,12	11,04	22,36	28,06	20,46	8,26	2,33	0,37

*Первая цифра обозначает дистанцию напыления, мм: *1* – 90; *2* – 130, вторая – температуру предварительного нагрева основы, °С: *0* – без нагрева; *1* – 100; *2* – 200 и т.д.

родного ГА. Волокна коллагена располагаются на поверхности костных трабекул с периодичностью 60...70 нм, что было выявлено с помощью АСМ [9]. Поверхность коллагеновых фибрилл, в свою очередь, покрыта минеральными пластинками ГА со средним диаметром 30...200 нм. Размеры, форма и свойства структурных образований покрытия в данных условиях должны соответствовать биоструктурам костного ложа.

Нанорельеф покрытия обусловлен процессами затвердевания сплэтов, например покрытие, сформированное без предварительного нагрева основы, имеет высокую степень аморфизации, превосходящую 50...60 % [7]. Структура образцов, полученных на режимах *1–0*, *1–1*, *2–0* и *2–1*, практически идентична, и ее можно определить как равномерную аморфно-нанокристаллическую, формирующую микрометровые и субмикрометровые блоки произвольной формы. В аморфной матрице содержится большое количество мельчайших наноразмерных зерен овальной формы шириной 8...10 нм и длиной 20...40 нм при среднем размере R = 20 нм [10].

В процессе предварительного нагрева основы до 200 °С структура плазменных покрытий заметно изменяется. Закритические зародыши успевают вырасти до нанометровых зерен овальной формы, которые формируют волнистый рельеф с впадинами и выступами. Средний размер зерна R возрастает до 24 нм, а ширина и длина – до 13...22 и 20...40 нм (реже до 50...60 нм) соответственно. На дистанции 130 мм (режим *2–2*) помимо указанных структурных изменений появляются субмикрометровые волокна.

Напыление по режиму *1–3* позволяет выявить новые механизмы структурообразования, при которых возникают наноразмерные округлые и вытянутые зерна шириной 30...50 нм и длиной 70...150 нм. Они группируются с образованием субмикрокристаллических чешуйчатых пластинок, появлением волокон нанометровой толщины порядка 60...70 нм, однако волокнистость носит очаговый характер. Режим *2–3* отличается тем, что нанокристаллические округлые зерна формируют волнистый рельеф, а также субмикрометровые агломераты и блоки с четкими границами раздела фаз.

Покрытие, полученное по режиму *1–4*, характеризуется равномерной структурой, состоящей из нанокристаллических ориентированных зерен овальной формы с округлыми нанометровыми включениями, образующими волнистый рельеф. Снижение вязкости, вызванное нагревом до 400 °С, способствовало лучшему растеканию сплэтов, поэтому происходило уменьшение среднего размера зерна R до 25 нм,

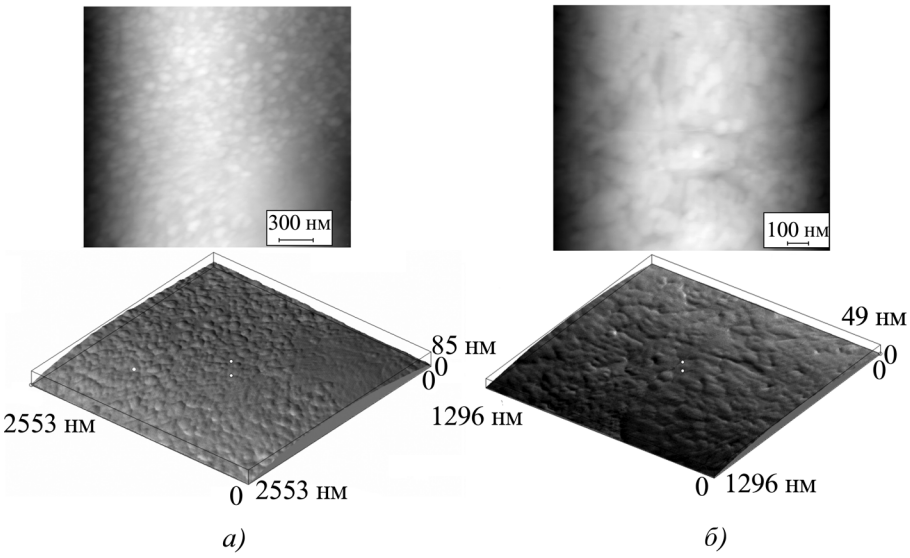


Рис. 5. АСМ с 3D-картинами ГА-покрытий, полученных по режимам *1–5* (*а*) и *2–5* (*б*)

форма нанометровых зерен оставалась прежней (ширина 10...15 нм и длина 20...40 нм).

Несколько иную ситуацию наблюдали на дистанции 130 мм, когда наноструктурные фрагменты практически отсутствовали, – появилась субмикрокристаллическая структура с наибольшим размером структурных элементов 200...300 нм и более, сохранился волокнистый характер рельефа с незначительным количеством нанометровых образований различной формы. При температуре активации основы 500 °С на режимах *1–5* и *2–5* формируются три типа структуры: волокнистые образования толщиной 80...90 нм, а также субмикрометровые кристаллические зерна и пластинки со средним размером 150...200 нм, состоящие из более мелких нанометровых частиц (рис. 5).

Высокие температуры предварительной активации помимо снижения вязкости, улучшающей жидкотекучесть, запускают механизм роста отдельных субмикрометровых волокон и блоков, поверхностная структура которых представляет равномерно распределенные нанокристаллические зерна овальной, округлой и вытянутой формы (см. рис. 1, *д*, *е*, 5, *а*). При увеличении дистанции напыления до 130 мм усиливается выраженность границ между блоками и их взаимными наслоениями, средний размер зерен *R* достигает 46 нм, редко встречаются агломераты, представляющие собой два и более сросшихся зерна длиной около 90...95 нм.

Обобщенная зависимость изменения среднего размера зерен *R* и среднего шага неровностей *Sm*, связанных определенным образом, имеет нелинейный характер (рис. 6). При построении этих кривых учитывали данные только для овальной или округлой формы нанометровых зерен, поскольку они составляют подавляющее большинство структурных образований.

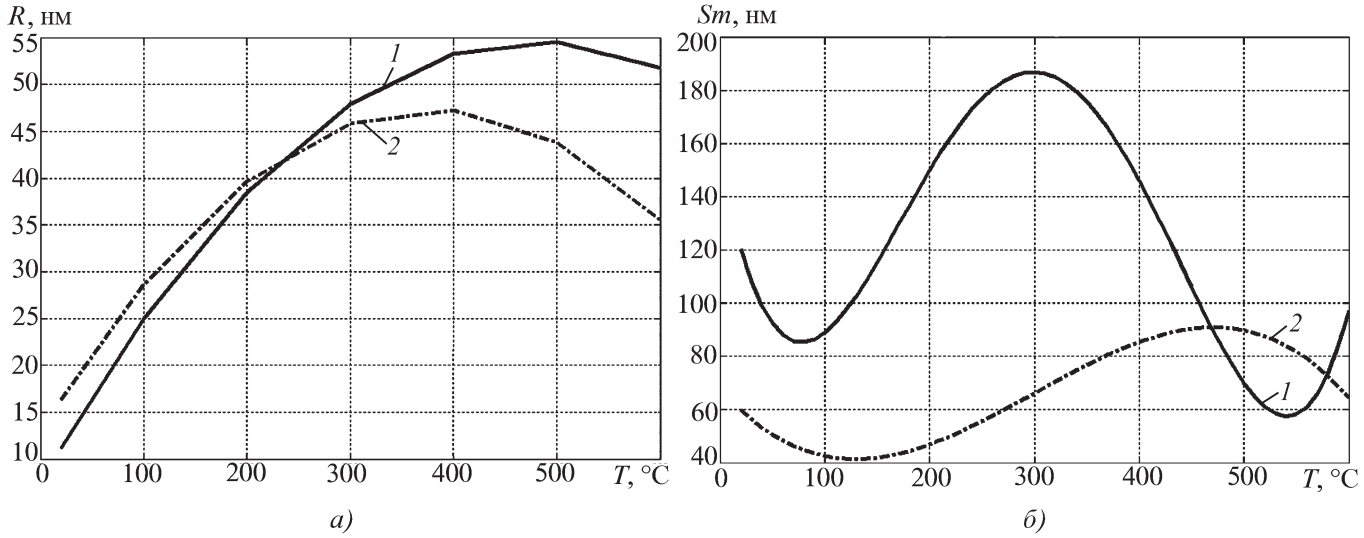


Рис. 6. Зависимости среднего размера зерен *R* (*а*) и среднего шага неровностей *Sm* (*б*) от температуры предварительного нагрева основы при дистанции напыления:
1 – 90 мм; *2* – 130 мм

Следует отметить, что увеличение размера зерен связано со снижением доли аморфной фазы в покрытиях, при этом уменьшается ее негативное влияние на качество биосовместимости покрытий и их механические свойства [2–4].

Морфология поверхности ГА-покрытий помимо среднего размера и формы нанокристаллических зерен, определяемых визуальным и программным методами при обработке АСМ-изображений, характеризуется основными параметрами шероховатости рельефа *Ra*, *Rz*, *R*max и *Sm* в нанометровом диапазоне, существенно зависящими от режимов плазменно-индукционного напыления. Наименьшие значения *Ra*, *Rz*, *R*max и *Sm* формируются на режимах *1–0*; *1–1*; *2–0* и *2–1*, так как структура покрытий содержит преимущественно аморфно-нанокристаллические сплэты. При этом структура является неоднородной по своим показателям и свойствам, в особенности на выступах и впадинах, но в пределах одной фазы зерна четко ориентированы.

Подобные показатели шероховатости, полученные на режимах *1–0*, *2–0*, выявляются на режимах *1–4*, *2–2*, *2–6*, однако границы зерен являются более четкими, и на последнем из указанных режимов основные показатели шероховатости двукратно возрастают, что определяется наличием нанометровых зерен более крупного размера, а также образованием округлых и сросшихся структурных элементов. Появление в структуре покрытий чешуйчатых, пластинчатых и волокнистых образований, а также возникновение крупных субмикрометровых блоков и их пересечений, приводит к возрастанию показателей шероховатости в 3–7 раз на режимах *1–2*; *1–3*; *2–3*; *1–5*; *2–5* и *1–6*.

В целом, показатели шероховатости имеют следующие значения: *Ra* для большинства режимов и разных типов структуры не превышает единиц нанометров (в среднем 1...5 нм), реже появляются фрагменты, достигающие 12...14 нм и свыше 20 нм; *Rz* составляет от 2...4 до 11...14 нм, реже 20...40 нм, а наибольшее значение – 70 нм, что выявляется на больших АСМ-сканах величиной от 1×1 до 5×5 мкм; *R*max = 10...30 нм, реже – 50...70 нм и свыше 100 нм; *Sm* составляет от 40...80 до 100...120 нм, а также субмикрометровые показатели 140...180 нм на режимах *1–2*, *1–3*, *1–4* (см. рис. 6, *б*).

Влияние структурных показателей на механические свойства оценивали разработанным методом измерения прочности при срезе, данные которого хорошо коррелируют с показателями микротвердости ГА-покрытий, полученных ранее [7, 8]. Так, повышению механических характеристик биокерамических ГА-покрытий способствует снижение температурного градиента в зоне контакта напыляемой частицы с основой за счет скоростной предварительной индукционно-термической активации.

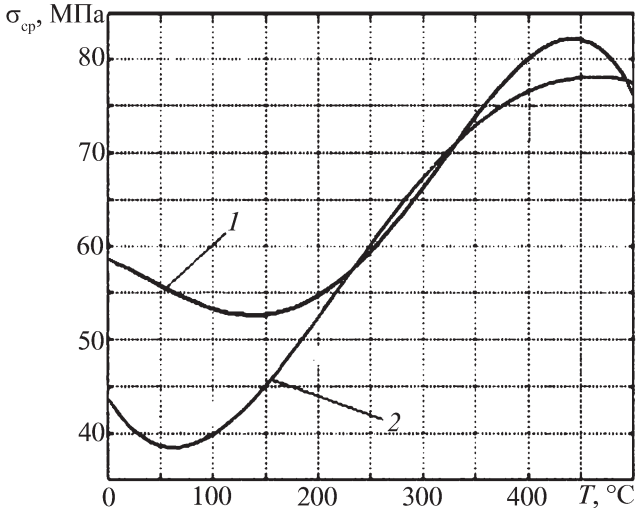


Рис. 7. Прочность при срезе $\sigma_{ср}$ ГА-покрытий, напыленных с использованием плазменно-индукционной технологии при дистанции напыления:
1 – 90 мм; *2* – 130 мм

Механические свойства, характеризуемые зависимостью прочности при срезе ГА-покрытий, на обеих дистанциях напыления имели схожий характер изменения (рис. 7). При температурах 20...200 °С прочность покрытий была невысока, особенно при напылении на большой дистанции. При достижении температуры основы 300 °С прочность покрытий, напыленных на обеих дистанциях, монотонно возрастала и при достижении 400 °С практически не увеличивалась.

Применяя предварительный нагрев основы, удалось увеличить прочность покрытий на срез с 55 до 80 МПа, что объясняется повышением содержания фазы кристаллического ГА, а также преобразованием аморфно-нанокристаллического состояния в нанокристаллическое [7, 8].

Высокое содержание аморфной фазы при нагреве до 100...200 °С, несмотря на заметное преобразование структуры, привело к снижению прочности до 40...50 МПа, что объясняется образованием фаз ТФ, ТКФ с более низкими показателями прочности (режимы *2–2* и *1–2*). Наибольшая прочность около 80 МПа достигается при нагреве до 400 °С при дистанции напыления 90 мм. Это может быть обусловлено высокой степенью кристалличности и особой структурой поверхностного слоя полученного покрытия (см. рис. 4, *в*, *г*, с. 3 обложки). При обычной толщине ГА-слоя 30...40 мкм прочность достигает максимальных значений 75...80 МПа у образцов, полученных на режимах *1–4*; *1–5*; *2–4*; *2–5* и, в несколько

меньшей степени, на режимах *1–3* и *2–3* – около 67 МПа.

Выводы

Микроуровневый механизм упрочнения связан с рядом показателей: ростом общего числа сплэтов и элементов их поверхности (выступов и впадин); сближением среднего значения площадей сплэтов с наиболее частотной модой (40...70 мкм^2). Разупрочняющим показателем является рост частоты появления "крайних" размерных мод площадей сплэтов из "пылевидных", когезионно слабосвязанных шаровидных частичек, а также крупных аморфизированных агломератов с непроплавленным ядром, составляющих рыхлую структуру. Последнее характерно для образцов покрытий, полученных на режимах *1–0*; *1–1*; *1–2* и *2–0*; *2–1*; *2–2* при малых температурах предварительного нагрева основы.

Повышение температуры активации от 400 °С способствует упрочнению покрытия, так как снижается температурный градиент зоны контакта частицы с основой, приводя к кристаллизации частиц с образованием нанометровых зерен, а не аморфно-нанокристаллической структуры. Кроме того, повышение температурного уровня протекающих процессов улучшает жидкотекучесть частиц всех размерных мод, включая самые крупные с размерами свыше 500 мкм^2.

Анализ результатов исследования структуры в нанометровом масштабе показал, что за счет предварительной термической активации титановой основы образцов имплантатов и заданного дистанцией напыления теплокинетического воздействия на частицы напыляемого материала в плазменной струе удается придать формируемым покрытиям требуемую структуру.

В этих условиях изменение среднего размера нанометровых зерен ГА-покрытий характеризуется параболической зависимостью, наблюдается появление пластинчатого и волокнистого типов структур, что указывает на возможность сближения типов морфологии ГА-покрытий, костных трабекул с улучшением качеств биосовместимости.

Рекомендованный диапазон режимов формирования покрытий характеризуется температурой предварительной активации основы 450...600 °С, дистанцией напыления 90...130 мм, причем однородность показателей структуры возрастает при максимальных значениях указанных диапазонов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Dyshlovenko S., Pateyron B.** et al. Numerical simulation of hydroxyapatite powder behavior in plasma jet // Surface and Coating Technology. 2004. № 179. P. 110–117.
2. **Limin S., Berndt C.C.** et al. Surface characterization of plasma sprayed hydroxyapatite coatings // http://dol1.eng.sunysb.edu/tsl/berndt1.html.
3. **Gross K.A., Walsh W., Swarts E.** Analysis of retrieved hydroxyapatite-coated hip properties // Journal of Thermal Spray Technology. 2004. Vol. 13(2). P. 190–199.
4. **Pikos M.A., Cannizzaro G.** et al. International retrospective multicenter study of 8130 HA-coated cylinder implants: 5-year survival data // International Magazine of Oral Implantology. 2002. № 3(1). P. 6–15.
5. **Фомин А.А.** Плазменно-индукционное нанесение покрытий с улучшенными параметрами биосовместимости при изготовлении дентальных имплантатов: дис. ... канд. техн. наук. Саратов: СГТУ, 2008. 182 с.
6. **Протасова Н.В., Барабанов С.Н.** и др. Влияние термических напряжений на дробление частиц при электроплазменном напылении // Технология металлов. 2008. № 3. С. 37–40.
7. **Фомин А.А.** Плазменно-индукционное получение титан-гидроксиапатитовых покрытий на дентальных имплантатах // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2008. № 2(32). Вып. 1. С. 49–58.
8. **Фомин А.А., Лясников В.Н.** Плазменное напыление гидроксиапатитовых покрытий титановых имплантатов с нагревом основы // Технология металлов. 2008. № 9. С. 26–29.
9. **Kindt J.H., Fantner G.E.** et al. A new technique for imaging mineralized fibrils on bovine trabecular bone fracture surfaces by atomic force microscopy // Materials Research Society Symp. Proc. 2005. Vol. 874.
10. **Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Лясников В.Н.** Газотермические кальций-фосфатные покрытия и особенности их структурообразования на наноуровне // Сб. матер. Междунар. совещания заведующих кафедрами материаловедения и технологии конструкционных материалов. Саратов: Изд-во СГТУ, 2010. С. 132–138.

УДК 53.082.4:621.793

Н.Б. Подымова[1], А.А. Карабутов[2], В.Б. Мордынский[3]
([1]Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
[2]Международный учебно-научный лазерный центр Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
[3]Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва)
E-mail: npodymova@mail:ru

Импульсный акустический метод измерения пористости газотермических покрытий с лазерным источником ультразвука*

Предложен и экспериментально реализован импульсный акустический метод с лазерным источником ультразвука для измерения пористости (объемной концентрации пор) керамических (Al_2O_3) и металлических (самофлюсующиеся сплавы) покрытий, полученных плазменным газотермическим напылением на стальную подложку. Метод основан на лазерном термооптическом возбуждении зондирующих ультразвуковых импульсов, измерении фазовой скорости продольных акустических волн в образце покрытия, пропитанного иммерсионной жидкостью (дистиллированная вода, этанол или керосин), и использовании теоретической модели распространения ультразвука в двухфазной среде.

Ключевые слова: *пористость, газотермические покрытия, лазерный оптико-акустический метод, фазовая скорость продольных акустических волн.*

The pulsed acoustic method with a laser source of ultrasound is proposed and realized experimentally for determination of porosity (volume fraction of pores) of ceramic (Al_2O_3) and metal (self-fluxing alloys) coatings manufactured by plasma gas-thermal spraying on a steel substrate. The technique is based on laser thermooptical excitation of probe ultrasonic pulses, the measurement of the phase velocity of longitudinal acoustic waves in a coating sample impregnated with an immersed liquid (distilled water, ethanol or kerosene), and calculation of porosity with the theoretical model of ultrasound propagation in a two-phase medium.

Keywords: *porosity, gas-thermal coatings, laser optoacoustic method, phase velocity of longitudinal acoustic waves.*

Введение

Одним из перспективных методов получения керамических и металлических покрытий является плазменное (газотермическое) напыление. Широкий температурный и динамический диапазон плазменных струй, возможность использования различных рабочих газов (нейтральных, окислительных, восстановительных и т.д.) позволяют сочетать в одном технологическом процессе как фазовые и химические превращения, обеспечивающие требуемую модификацию исходных порошков и напыление материалов с заданной структурой, так и получение покрытий с требуемыми физико-механическими свойствами [1–5].

Известно, что пористость является одной из основных характеристик *газотермических покрытий* (ГТП) и может служить контролируемым показателем качества технологического процесса напыления, а для некоторых классов антифрикционных, коррозионно-стойких, жаростойких и других покрытий контроль пористости является обязательным [2, 6–9].

На практике для количественной оценки пористости образцов применяется *метод гидростатического взвешивания* (МГВ) [10], который имеет несколько разновидностей и привлекает относительной простотой и доступностью испытательного оборудования.

Измерение пористости при этом сводится к определению массы m и объема V покрытия, вычислению его плотности $\rho = m/V$ и сравнения ее с некоторым "эталонным" значением, в зависимости от которого полученную величину называют "пористость", "относительная пористость", "открытая пористость", "за-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-02-90041-Бел_а).

крытая пористость", "кажущаяся пористость" или "общая пористость".

Иногда под пористостью ГТП понимают простое отношение плотности покрытия к истинной (теоретической) плотности материала покрытия. Например, согласно действующему ГОСТу под "открытой пористостью" понимается отношение суммарного объема пор в образце покрытия к объему образца [10].

Поскольку пористость является основным и неотъемлемым, присущим ГТП физическим свойством или контролируемой служебной характеристикой, то для ее измерения должны быть обоснованные, надежные и достоверные методы. Кроме того, с учетом требований, предъявляемых к параметрам оптимизации технологического процесса, метод определения пористости также должен быть по возможности оперативным и характеризоваться известной точностью. Поэтому из-за низкой достоверности результатов и систематических ошибок МГВ возникает потребность в разработке альтернативных методов измерения пористости ГТП [9, 11].

В частности, для диагностики качества и свойств ГТП успешно применяются методы ультразвукового неразрушающего контроля [12, 13], поскольку структурные неоднородности материала покрытия, в том числе пористость, оказывают существенное влияние на коэффициент затухания и скорость распространения акустических волн в исследуемом образце.

Цель работы – разработка и реализация импульсного акустического метода с лазерным источником ультразвука для измерения пористости ГТП – *лазерного оптико-акустического метода* (ЛОАМ) [14]. Данный метод получил в настоящее время достаточно широкое распространение в различных технических приложениях, в частности для ультразвуковой дефектоскопии композиционных материалов [15], измерения пористости [16–18] и упругих модулей [19, 20] различных конструкционных материалов.

Основными преимуществами ЛОАМ перед традиционными ультразвуковыми системами диагностики материалов со сложной структурой, использующими пьезоэлектрическое возбуждение акустических волн [13], являются малая длительность и большая амплитуда зондирующих ультразвуковых сигналов. Это позволяет существенно повысить точность измерений и разрешающую способность метода как для образцов твердых тел субмиллиметровых толщин, так и для сильнопоглощающих и рассеивающих ультразвук неоднородных, в частности пористых, конструкционных материалов толщиной до нескольких сантиметров.

Исследованные образцы газотермических покрытий

В литературе имеется известный терминологический произвол и отсутствует общепринятое определение пористости ГТП. В данной работе рассмотрена объемная пористость (для краткости – пористость) P, определяемая как объем пор V_p в образце покрытия, отнесенный к суммарному объему образца V:

$$P = \frac{V_p}{V} \cdot 100\,\% = (1 - \rho_{ps} / \rho_0) \cdot 100\,\%, \qquad (1)$$

где ρ_{ps} – плотность пористого образца;

ρ_0 – плотность материала образца без пор.

В качестве исследуемых образцов были взяты керамические (Al_2O_3) и металлические (сплав ПГ-СР4) покрытия (серии 1 и 2 соответственно), нанесенные на подложку из Ст3 с использованием экспериментального плазматрона, разработанного в ОИВТ РАН на базе генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода [21, 22]. Средний размер фракций порошка Al_2O_3 составлял 40...125 мкм, ПГ-СР4 – 63 мкм.

Подачу порошков осуществляли через модернизированный катодный узел плазматрона непосредственно в дугу при различных мощностях дуги, расходах порошка и плазмообразующего (аргон или аргон-азотная смесь) и транспортирующего (аргон) газов. Подробнее условия получения образцов описаны в [23].

Стальная подложка – плоскопараллельная, ее толщину d измеряли микрометром перед нанесением покрытия, среднюю толщину всего образца $\langle H \rangle$ измеряли микрометром, средняя толщина покрытия $\langle h \rangle = \langle H \rangle - d$. Поперечные размеры всех образцов 20×20 мм. Параметры исследованных образцов представлены в табл. 1. Неравномерность толщины по-

Таблица 1

Параметры, мм, исследованных образцов газотермических покрытий

Номер образца	$\langle H \rangle$	d	$\langle h \rangle$
Покрытия из Al_2O_3			
1.1	3,20±0,02	3,04	0,16±0,01
1.2	3,40±0,05		0,36±0,04
1.3	3,57±0,04		0,53±0,04
1.4	3,58±0,04		0,54±0,04
1.5	3,17±0,05	2,95	0,22±0,02
1.6	3,28±0,05		0,33±0,03
1.7	3,30±0,01		0,35±0,01
Покрытия из ПГ-СР4			
2.1	3,046±0,002	3,00	0,046±0,002
2.2	3,41±0,03		0,41±0,03

крытия и, соответственно, всей толщины образца связана с технологическими особенностями процесса напыления [23].

Импульсный оптико-акустический метод с лазерным источником ультразвука

Данный метод (ЛОАМ) основан на лазерном термооптическом возбуждении зондирующих ультразвуковых импульсов [14], измерении фазовой скорости продольных акустических волн в образце покрытия, пропитанного иммерсионной жидкостью, и расчете пористости покрытия с использованием теоретической модели распространения ультразвука в двухфазной среде [16–18].

Для измерений образец предварительно погружали в жидкость (дистиллированная вода, этанол или керосин). Поскольку поры в таких покрытиях выходят на поверхность – "открытая пористость" [23], они целиком заполняются жидкостью. Выбор этанола и керосина обусловлен их высокой проникающей способностью, что позволяет существенно повысить оперативность измерений. Время пропитки образцов определяли экспериментально по прекращению увеличения массы образцов, оно составило 30 мин для воды и 10 мин для этанола и керосина [23].

Таким образом, объемная концентрация пор в "сухом" покрытии совпадает с объемной концентрацией жидкости $n_ж$ в пропитанном и, соответственно, пористость покрытия $P = n_ж \cdot 100$ %.

Фазовая скорость продольных акустических волн c_l в пропитанном покрытии определяется согласно модели распространения ультразвука в двухфазной среде [16]:

$$c_l^2 = \frac{1}{\rho}\left[\frac{1-n_ж}{\rho_0 c_{l0}^2} + \frac{n_ж}{\rho_ж c_{lж}^2}\right]^{-1}, \qquad (2)$$

где c_{l0} и $c_{lж}$ – скорости продольных акустических волн соответствено в материале покрытия и пропитывающей жидкости;

ρ, ρ_0 и $\rho_ж$ – плотности соответственно покрытия, пропитанного жидкостью, материала покрытия и жидкости. Для расчета величины ρ используется выражение

$$\rho = \rho_0(1-n_ж) + \rho_ж n_ж. \qquad (3)$$

Плотности материалов покрытий и пропитывающих жидкостей взяты из справочной литературы [24, 25]; скорости продольных акустических волн в жидкостях и в монолитных образцах Al_2O_3 и ПГ-СР4 были измерены ЛОАМ, описанным в [20]. Все данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры материалов покрытий и пропитывающих жидкостей

Вещество	Плотность, кг/м^3	Скорость продольных акустических волн, м/с
Al_2O_3	3600	9600
ПГ-СР4	7020	6910
Дистиллированная вода	1000	1490
Этанол	790	1210
Керосин	790	1270

Таким образом, по измеренной фазовой скорости продольных акустических волн c_l в пропитанном покрытии вычисляется объемная концентрация пропитывающей жидкости $n_ж$ (2), т.е. фактически пористость покрытия P.

Принципиальная схема ЛОАМ для измерения скорости продольных акустических волн в образцах с ГТП на подложке показана на рис. 1. Лазерный импульс поглощается в специально подобранном веществе – *оптико-акустическом* (ОА) источнике или лазерном источнике ультразвука, что приводит к неоднородному нестационарному нагреву приповерхностного слоя вещества и возникновению в нем механических напряжений [14]. При этом в ОА-источнике возбуждается импульс давления – ультразвуковой импульс продольных акустических волн – зондирующий или опорный ОА-сигнал.

Амплитуда и временная форма термооптически возбуждаемого ОА-сигнала определяется временной зависимостью интенсивности поглощенного лазер-

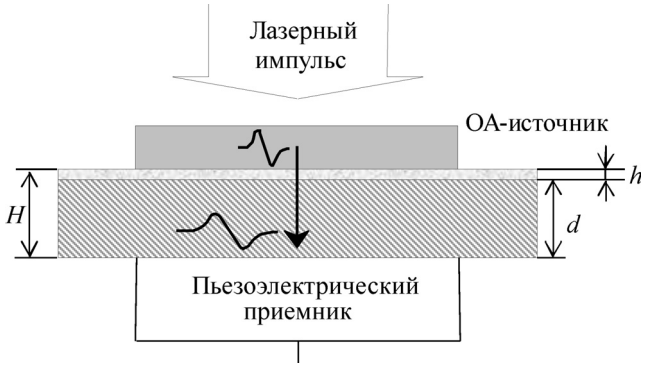


Рис. 1. Принципиальная схема ЛОАМ измерения пористости газотермических покрытий на подложке

ного импульса и теплофизическими параметрами поглощающей среды (коэффициентом поглощения света, коэффициентом теплового расширения и теплоемкостью). При использовании импульсных лазеров с модуляцией добротности (длительность импульса имеет порядок десятков наносекунд, энергия в импульсе порядка 10 мДж) амплитуда звукового давления ОА-сигналов может достигать десятков и сотен атмосфер, а их спектр – простираться от долей до сотен мегагерц.

В настоящей работе использовано излучение основной гармоники импульсного Nd:YAG-лазера с модуляцией добротности, в качестве ОА-источника применяли плоскопараллельную пластину из оптического фильтра СЗС-22. Опорный ультразвуковой сигнал распространялся в исследуемом образце с предварительно пропитанным иммерсионной жидкостью покрытием и регистрировался с помощью специально разработанного широкополосного пьезоприемника на основе ниобата лития, находящегося в акустическом контакте с образцом (см. рис. 1). Для обеспечения такого контакта ОА-источник, образец и пьезоприемник разделены слоями той же иммерсионной жидкости толщиной 1...2 мм и вмонтированы в кювету, представляющую собой оптико-акустическую ячейку системы. Более подробное описание параметров используемой лазерной оптико-акустической системы приведено в [20].

Скорость продольных акустических волн в покрытии вычисляется по формуле

$$c_l = \frac{<h>}{\Delta T - T_0}, \qquad (4)$$

где ΔT – разность времен прихода на пьезоприемник ультразвукового сигнала, прошедшего образец, и опорного сигнала, прошедшего только через слои иммерсионной жидкости (кювета без образца, рис. 2);

T_0 – время пробега зондирующего импульса в подложке.

Время прихода сигнала определяли как момент перехода от фазы сжатия к фазе разрежения в ультразвуковом импульсе [20] (см. рис. 2), для измерения времени T_0 использовали специальный оптико-акустический преобразователь с регистрацией ультразвуковых импульсов "на отражение" [15].

Результаты измерений пористости образцов газотермических покрытий

Результаты измерений фазовой скорости продольных акустических волн и определения пористости образцов покрытий из Al_2O_3, пропитанных этанолом, представлены на рис. 3. Зависимости $c_l(n_ж)$, полученные при пропитке образцов водой и керосином, а также зависимости для образцов металлических покрытий, имеют аналогичный вид.

На точность измерения пористости P наиболее сильно влияет неравномерность толщины покрытия h (см. табл. 1) в окрестности зоны "прозвучивания" характерного поперечного размера 3...4 мм. Этот разброс толщины покрытия фактически определяет точность измерения скорости ультразвука в пропитанном покрытии c_l. Кроме того, нелинейность зависимости $c_l(n_ж)$ обуславливает увеличение погрешности определения пористости при возрастании абсолютного значения P (уменьшения значения скорости c_l)

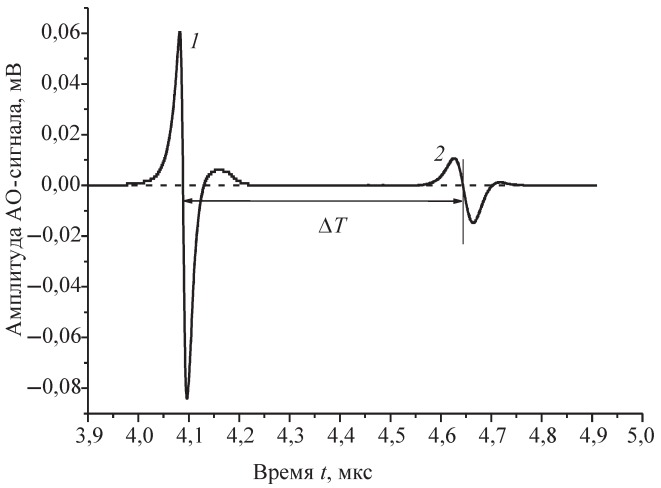


Рис. 2. Пример временной формы опорного ультразвукового сигнала (*1*) и сигнала, прошедшего образец покрытия из Al_2O_3 на стальной подложке (*2*)

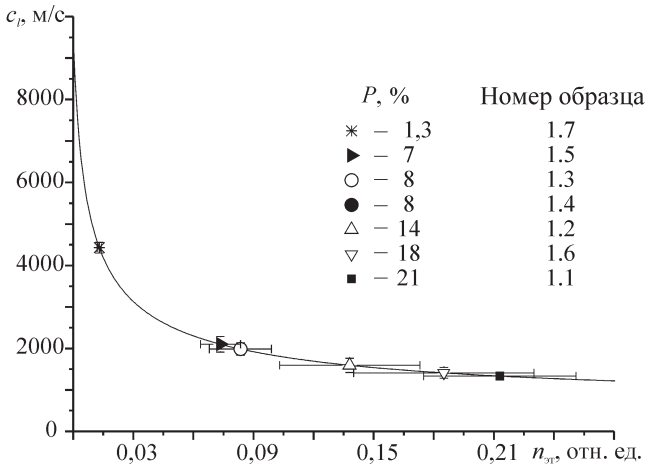


Рис. 3. Теоретическая зависимость фазовой скорости продольных акустических волн в покрытии из Al_2O_3, пропитанном этанолом, от объемной концентрации этанола и результаты измерений для образцов с покрытием (точки)

даже при уменьшении относительной ошибки измерения c_l (см. рис. 3).

Таким образом, максимальная относительная точность измерения пористости $\delta P/P$ = 8...10 % достигнута при относительной ошибке измерения скорости $\delta c_l/c_l \approx 3$ % и абсолютном значении P =1,0...1,3 % (образцы № 1.7 и 2.2).

Результаты ЛОАМ-измерения пористости образцов ГТП приведены в табл. 3. Здесь же для сравнения представлены результаты измерения пористости тех же образцов МГВ. Последний осуществлялся по методике, описанной в действующем ГОСТе [10] и в работе [23], и требовал, в частности, взвешивания пропитанного жидкостью образца в воздухе. С этим, на наш взгляд, связана неконтролируемая погрешность МГВ, поскольку не существует стандартной методики удаления избытка жидкости с поверхности пропитанного образца перед его взвешиванием.

Одним из применяемых способов является промокание фильтровальной бумагой и последующая сушка в течение фиксированного времени до прекращения уменьшения массы образца [23], однако при промокании некоторое неконтролируемое количество жидкости может быть удалено из пор. Поэтому оценить систематическую погрешность МГВ не удалось и в табл. 3 она не указана.

Из приведенных данных следует, что расхождение результатов методов ЛОАМ и МГВ наблюдается для образцов с пористостью P < 10 %, причем МГВ дает большие значения P, чем ЛОАМ. По-видимому, этот факт связан с избыточным удалением жидкости из покрытия перед взвешиванием в воздухе и увеличением погрешности измерений при малых абсолютных значениях пористости. Результаты двух методов для остальных образцов в пределах погрешности совпадают.

Таблица 3

Результаты ЛОАМ по измерению пористости, %, газотермических покрытий и сравнение с МГВ

Номер образца	ЛОАМ при использовании			МГВ при использовании	
	воды	этанола	керосина	воды	керосина
Покрытия из Al_2O_3					
1.1	22±5	21±4	23±5	21	27
1.2	16±4	14±3	12±2	15	13
1.3	9±2	8±1	11±2	14	12
1.4	7±1	8±1	9±2	10	13
1.5	11±2	7±1	8±1	10	15
1.6	19±5	18±5	20±6	20	15
1.7	1,4±0,2	1,3±0,1	1,2±0,1	2,1	1,8
Покрытия из ПГ-СР4					
2.1	7±1	8±1	7±1	11	10
2.2	1,2±0,1	1,3±0,1	1,0±0,1	1,8	1,5

Заключение

В настоящей работе предложен и экспериментально реализован импульсный акустический метод с лазерным источником ультразвука для измерения пористости газотермических покрытий на подложке. Данный метод не требует гидростатического взвешивания образцов и отделения покрытий от подложки, что обеспечивает высокую оперативность и контролируемую точность измерений независимо от вида пропитывающей жидкости.

Максимальная относительная точность измерения пористости $\delta P/P$ = 8...10 % достигается при относительной погрешности измерения скорости продольных акустических волн в покрытии $\delta c_l/c_l \approx 3$ % и абсолютном значении пористости P =1,0...1,3 %. Достоверность результатов ЛОАМ подтверждается совпадением измеренных значений пористости ГТП в пределах погрешности с данными, полученными МГВ.

Таким образом, предложенный и реализованный ЛОАМ может быть успешно использован для оперативного и достоверного контроля пористости ГТП, необходимого как для оптимизации технологии плазменного газотермического напыления, так и для диагностики изделий с ГТП в процессе их изготовления и эксплуатации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Нанесение** покрытий плазмой / В.В. Кудинов, П.Ю. Пекшев, В.Е. Белащенко и др. М.: Наука, 1990. 408 с.

2. **Кудинов В.В., Бобров Г.В.** Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. М.: Металлургия, 1992. 432 с.

3. **Влияние** технологии формирования плазменных покрытий из порошка высокохромистого чугуна на их физико-механические характеристики / Ю.О. Девойно, А.М. Авсиевич, А.С. Подвигин и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 11. С. 49–53.

4. **Белоцерковский М.А.** Структурные аномалии в стальных газотермических покрытиях и возможности их использования // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. № 10. С. 39–44.

5. **Кадырметов А.М., Станчев Д.И., Сухочев Г.А.** Технология плазменного нанесения и упрочнения покрытий в ресурсосберегающих производственных процессах // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 7. С. 29–36.

6. **Пузряков А.Ф.** Теоретические основы технологии плазменного напыления: учебн. пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 360 с.

7. **Хромов В.Н., Коломейченко А.В., Чернышев Н.С.** Исследование пористости МДО-покрытий на поверхностях деталей из сплава АК9ч, восстановленных пайкой припоем ПА-12 // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 7. С. 49–51.

8. **Газотермическое** напыление / Под ред. Л.Х. Балдаева. М.: Маркет ДС, 2007. 344 с.

9. **Калита В.И., Комлев Д.И.** Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Лидер М, 2008. 388 с.

10. **ГОСТ 9.304–87.** Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля.

11. **Калита В.И., Соколов В.Н., Парамонов В.А.** Трехмерные капиллярно-пористые покрытия // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 4. С. 55–61.

12. **Неразрушающий контроль** качества газотермических покрытий / Е.К. Березин, А.Л. Углов, А.Б. Корнев и др. // Контроль. Диагностика. 2003. № 8. С. 47–49.

13. **Березин Е.К., Родюшкин В.М.** Методы ультразвукового контроля качества материалов со сложной структурой // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 5. С. 32–39.

14. **Гусев В.Э., Карабутов А.А.** Лазерная оптоакустика. М.: Наука, 1991. 304 с.

15. **Применение** Nd:YAG-лазера с диодной накачкой в ультразвуковом неразрушающем контроле графитоэпоксидных композитов / А.А. Карабутов, И.М. Пеливанов, Н.Б. Подымова и др. // Контроль. Диагностика. 2002. № 11. С. 24–28.

16. **Исследование** слоев пористого кремния лазерным ультразвуковым методом / С.М. Жаркий, А.А. Карабутов, Н.Б. Подымова и др. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 32. № 10. С. 485–489.

17. **Диагностика** пористости графитоэпоксидных композитов лазерным ультразвуковым методом / М.А. Белов, А.А. Карабутов, И.М. Пеливанов и др. // Контроль. Диагностика. 2003. № 2. С. 48–54.

18. **Измерение** локальной пористости композиционных материалов, упрочненных частицами, лазерным оптико-акустическим методом / А.А. Карабутов, Л.И. Кобелева, Н.Б. Подымова и др. // Сб. материалов Третьей Междунар. конф. "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов". Москва, Интерконтакт Наука. 2009. Т. 2. С. 234–235.

19. **Исследование** упругих свойств однонаправленных графитоэпоксидных композитов лазерным ультразвуковым методом / А.А. Карабутов, И.М. Керштейн, Н.Б. Подымова и др. // Механика композитных материалов. 1998. Т. 34. № 6. С. 811–822.

20. **Измерение** упругих модулей композиционных материалов, упрочненных частицами, лазерным оптико-акустическим методом / А.А. Карабутов, Л.И. Кобелева, Н.Б. Подымова и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 3. С. 27–33.

21. **Влияние** угла раскрытия канала выходного электрода на характеристики плазматрона / Э.Х. Исакаев, Р.Р. Григорьянц, Н.О. Спектор и др. // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32. № 4. С. 627–628.

22. **Исследование** генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода и некоторые его применения / Э.Х. Исакаев, О.А. Синкевич, А.С. Тюфтяев и др. // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 1. С. 105–134.

23. **Определение** пористости газотермических покрытий / Э.Х. Исакаев, В.Б. Мордынский, Н.Б. Подымова и др. // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 5. С. 71–77.

24. **Физические величины:** справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

25. **Сидоров А.И.** Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. М.: Машиностроение, 1987. 192 с.

ООО "Издательство **Машиностроение**", 107076, Москва, Стромынский пер., 4.
Учредитель ООО "Издательство Машиностроение". **E-mail: utp@mashin.ru. Web-site: www.mashin.ru.**
Телефоны редакции журнала: (499) 268-40-77, 269-54-96; факс: (499) 268-85-26, 269-48-97.
Дизайнер *Подживотов К.Ю.* Технический редактор *Жиркина С.А.* Корректоры *Сажина Л.И., Сонюшкина Л.Е.*
Сдано в набор 07.04.11 г. Подписано в печать 06.06.11 г. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,88. Уч.-изд. л. 6,52. Заказ 367. Свободная цена.
Оригинал-макет и электронная версия подготовлены в ООО "Издательство "Машиностроение".
Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, д. 15