

*В.А. Белевитин*

# ТЕХНОЛОГИИ НАПЫЛЕНИЯ И МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

*Учебное пособие*



**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Южно-Уральский государственный  
гуманитарно-педагогический университет»

***В.А. Белевитин***

**ТЕХНОЛОГИИ НАПЫЛЕНИЯ  
И МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДЕТАЛЕЙ МАШИН**

***Учебное пособие***

**Челябинск  
2023**

**УДК 621.8 (021)**

**ББК 34.44я73**

**Б 43**

**Белевитин, В.А. Технологии напыления и металлизации деталей машин: учебное пособие.** – Челябинск: Изд-во Южно-Урал. гос. гуман.-пед. ун-та, 2023. – 306 с. – ISBN 978-5-907790-08-7. – Текст: непосредственный.

Учебное пособие содержит итоги многолетних исследований различных авторов в области создания новых антифрикционных материалов и разработки методов и технологий модификации структуры и свойств конструкционных и инструментальных материалов относительно упомянутых лишь наиболее часто встречающихся на практике методов и технологий нанесения покрытий; рассматривает различные разновидности газопламенного напыления покрытий, подвергшихся за длительный период применения существенным усовершенствованиям как по линии модернизации оборудования, так и в направлении улучшения качества напыляемых материалов. Пособие включает в себя описание методов оценки функциональных свойств реновации деталей посредством формирования износостойких покрытий и контрольные вопросы.

Адресовано студентам, обучающимся по программе бакалавриата направления подготовки 44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям), профиль «Транспорт».

Рецензенты: М.С. Дмитриев, д-р техн. наук, доцент

В.В. Руднев, канд. техн. наук, доцент

ISBN 978-5-907790-08-7

© В.А. Белевитин, 2023

© Издательство Южно-Уральского  
государственного гуманитарно-  
педагогического университета, 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Часть 1. ОСОБЕННОСТИ ПРОГРЕССИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ – НАПЛАВКИ И НАПЫЛЕНИЯ..	13
1.1. Сопоставление характеристик технологий наплавки и напыления защитных покрытий .....	13
1.2. Процесс формирования напыляемого покрытия.....	23
1.3. Основные факторы влияния на свойства покрытий .....	29
Контрольные вопросы .....	33
Часть 2. ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НАПЫЛЕНИЕМ .....	34
2.1. Классификация разновидностей процессов газотермического напыления покрытий .....	34
2.2. Газопламенный процесс нанесения покрытий .....	35
2.3. Плазменный процесс напыления покрытий .....	55
2.4. Электродуговой процесс напыления покрытий .....	77
2.5. Детонационно-газовый способ напыления покрытий .....	92
2.6. Сверхзвуковое газодинамическое напыление покрытий .....	102
Контрольные вопросы .....	108
Часть 3. ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ МЕТОДОВ ДИФфуЗИОННОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ .....	109
3.1. Назначение диффузионных покрытий .....	109
3.2. Основные виды ХТО .....	111

3.2.1. Цементация сталей .....	111
3.2.1.1. Цементация твёрдым карбюризатором .....	113
3.2.1.2. Газовая цементация .....	125
3.2.1.3. Нитроцементация .....	131
3.2.1.4. Жидкая цементация .....	143
3.2.1.5. Цементация в вакууме .....	144
3.3. Азотирование .....	158
3.4. Борирование .....	170
3.4.1. Борирование в твёрдых средах .....	172
3.4.2. Газовое борирование .....	178
3.4.3. Жидкостное (электролизное) борирование .....	180
3.4.4. Жидкостное (безэлектролизное) борирование .....	180
3.4.5. Борирование в обмазках (из паст) .....	182
3.4.6. Силицирование .....	186
3.5. Диффузионная металлизация .....	196
3.5.1. Насыщение поверхности стали металлами .....	196
3.5.2. Хромирование .....	198
3.5.3. Титанирование .....	211
3.5.4. Цинкование .....	215
3.5.5. Алюминирование .....	223
3.5.6. Наноориентированные методы обработки .....	236
Контрольные вопросы .....	257
Часть 4. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ	
ПАРАМЕТРОВ ПОКРЫТИЙ .....	260
4.1. Методы и средства контроля толщины покрытий .....	260
4.2. Магнитный метод контроля толщины покрытий .....	269
4.3. Электромагнитный метод контроля .....	

толщины покрытий .....	273
4.4. Радиационный метод контроля толщины покрытий	275
4.5. Оценка качества нанесённых покрытий .....	277
4.6. Оценка функциональных свойств покрытий .....	281
4.6.1. Испытания на износостойкость и твёрдость .....	281
4.6.2. Испытания на коррозионную стойкость .....	284
Контрольные вопросы .....	287
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	289
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	291

## ВВЕДЕНИЕ

Автомобильный транспорт играет существенную роль в транспортном комплексе страны, регулярно обслуживая более 3 млн предприятий различных форм собственности, а также население страны. Ежегодно автомобильным транспортом перевозится более 80% грузов, а транспортом общего пользования – более 75% пассажиров. Одновременно автомобильный транспорт является основным потребителем ресурсов, расходуемых транспортным комплексом: 66% топлив нефтяного происхождения, 70% трудовых ресурсов и примерно половины всех капиталовложений.

Для повышения эффективности автомобильного транспорта необходимо ускорение цифровой трансформации создания и внедрения передовой техники и инновационных технологий, повышение темпов обновления подвижного состава и других технических средств, укрепления материально-технической и ремонтной базы, развития новых видов транспорта, повышения уровня комплексной механизации погрузочно-разгрузочных и ремонтных работ с одновременным улучшением условий труда и быта персонала.

Большинство деталей узлов и механизмов автомобильного транспорта работает в условиях, при которых эксплуатационная нагрузка (давление, нагрев, действие окружающей среды и т.п.) воспринимается главным образом их поверхностным слоем, подверженным износу. От сопротивления поверхностного слоя деталей разрушению поэтому зависит их износостойкость, а, следовательно, и ресурс их надёжности и

долговечности. Повышение сопротивления детали изнашиванию при различных видах эксплуатационного нагружения достигается технологическими методами объемного или поверхностного упрочнения. Для деталей, разрушение которых начинается с поверхности, разработано большое количество методов поверхностного упрочнения, основанных на нанесении покрытий или изменении состояния (модификации) поверхности. К первому направлению могут быть отнесены методы электролитического, гальванического, плазменного нанесения износостойких покрытий, наплавки и напыления. Данные покрытия хорошо показывают себя в условиях слабонагруженного трения без ударных нагрузок и в отсутствии локального интенсивного нагрева деталей. При наличии ударных нагрузок, как и при наличии температурных перепадов, происходит растрескивание и отслаивание данных покрытий. При этом частицы материала покрытия интенсифицируют износ, являясь дополнительным абразивом в области контакта трущихся поверхностей.

При использовании методов наплавки, как метода получения защитных покрытий, приходится сталкиваться с определенными сложностями:

1. Металлургические процессы при наплавке сложны, характеризуются кратковременностью протекания, малым объемом расплавленного металла, высокой температурой источников теплоты. Недопустимы перегрев, приводящий к стеканию наносимого покрытия, образованию наплывов, выступов, изменению геометрии, а также недогрев, следствием которого



будут поровые пустоты, непроплав, раковины и другие дефекты.

2. Ванна расплавленного металла, имеющая малый объем, в соприкосновении с холодным твердым металлом быстро кристаллизуется в течение нескольких минут, а иногда секунд. Поэтому химические реакции в расплавленном металле и шлаке не достигают равновесия. Для снятия остаточных напряжений, возникающих после затвердевания наплавленного слоя и приводящих к образованию трещин в покрытии и его разрушению в процессе эксплуатации, часто используют термическую обработку (ТЛ) как заключительную. Кроме того, термическая обработка необходима для достижения оптимальной твердости покрытия и повышения обрабатываемости резанием.

3. Ввиду высокой температуры процесса в наплавленном металле образуются оксиды, находящиеся в твердом, жидком или газообразном состояниях. Если оксиды растворимы в наплавленном металле, то растворенный в нем кислород резко снижает механические свойства металла. Нерастворимые в металле оксиды переходят в шлак, но часть из них может остаться в наплавленном металле в виде пузырьков, образуя поры.

4. При всех способах наплавки под влиянием источников теплоты присадочный материал, плавясь, перемешивается с оплаваемым материалом, что неизбежно приводит к ухудшению свойств наплавленного слоя.

5. Наплавленный слой имеет неравномерность свойств. Так, например, при индукционной наплавке микротвердость

снижается от поверхности слоя к основному материалу на 10%. После механической обработки наплавленного слоя, полученного вибродуговой наплавкой, наблюдается чередование его поверхностных участков с различной твёрдостью, которая изменяется на 30%.

6. Высокая удельная энергия процесса наплавки способна вызывать деформацию изделия. Неправильный выбор режима наплавки может привести к чрезмерной деформации изделия и браку. Поэтому для сохранения точности формы и размеров наплавку изделия проводят в зажатом состоянии, исключая его деформацию; создают предварительную деформацию изделия, чтобы деформация, вызываемая наплавкой, направленная в противоположную сторону, обеспечила возврат к исходной правильной форме изделия; осуществляют механическую обработку до окончательных размеров.

7. Получение тонкослойных покрытий представляет большие трудности. При наплавке малогабаритных деталей под действием нагрева изменяется структура и свойства материала детали. Применение ТО для восстановления свойств материала детали часто вызывает отслаивание наплавленного слоя.

В силу вышеотмеченных недостатков процессов наплавки в настоящее время при восстановлении изношенных деталей большое внимание уделяется методам химико-термической обработки (ХТО) – различными разновидностям газотермического напыления:

– газопламенного, в котором используется тепло при сгорании горючих газов (ацетилен, пропан-бутана, водорода,

метана, природного газа и др.) в смеси с кислородом или сжатым воздухом;

- электродугового, где осуществляется плавление проволоки электрической дугой и распыление расплавленного металла сжатым воздухом;

- детонационного, использующего энергию детонации газовых смесей (кислород + горючий газ), в которых перенос и нагрев частиц осуществляется ударной волной, образующейся в результате взрыва горючей смеси и выделения при этом теплоты;

- плазменного, где плавление наносимого порошкового материала осуществляется в плазменной струе;

- высокоскоростного, где порошок подается в камеру сгорания, в которой обеспечивается горение топлива, содержащего кислород и горючие газы (керосин, водород, пропан, метан) с последующим прохождением порошка и газов через расширяющееся сопло.

Напыление легированными сталями, порошковыми и композиционными материалами, металлизация и модифицирование цветными и комбинированными сплавами применяются для получения износостойких, антифрикционных, жаро- и коррозионно-стойких поверхностей быстроизнашивающихся тяжело нагруженных деталей. Сущность ХТО-процесса заключается в напылении покрытия на поверхность детали с помощью высокотемпературной скоростной струи, содержащей частицы наплавленного металла, осаждающиеся на основном металле при ударном столкновении с его поверхностью. При напылении не происходит расплавление поверхности основ-

ного металла, покрытие образуется из отдельных расплавленных или близких к этому состоянию частиц, которые при столкновении с поверхностью основного металла расплющиваются, образуя тонкий слой, механически сцепленный с поверхностью основного металла.

Насущно необходимой, приоритетной на современном этапе функционирования системы профессионального образования становится такая организация учебно-образовательного процесса, которая направлена на развитие повышенной степени креативности, творческого мышления будущего специалиста, развитие у него коммуникативных умений, навыков и способностей к проектированию и практической реализации формируемых профессиональных компетенций.

Процесс подготовки бакалавров в высшей школе ставит перед обучающимися две основные задачи: во-первых, овладеть суммой современных научных знаний и практических навыков по направлению специализации, во-вторых, научиться творчески мыслить, решать разнообразные сложные научные и производственные задачи.

Для успешного освоения курса профессиональной специализации студенты бакалавриата в условиях быстрого обновления знаний должны самостоятельно усвоить большой объем инновационной информации, способствующей активизации их познавательной деятельности, рациональному планированию и организации времени, необходимого на выполнение практических работ, формирование культуры мышления с одновременным развитием продуктивного мышления и способностей:

- использовать инновационные технологии в практической деятельности;
- проявлять инициативу и принимать адекватные и ответственные решения в проблемных ситуациях;
- строить свою деятельность в соответствии с нравственными, этическими и правовыми нормами;
- выделять существенные связи и отношения, проводить сравнительный анализ данных;
- анализировать и прогнозировать риски учебно-образовательной среды, планировать комплексные мероприятия по их предупреждению и преодолению;
- уметь быстро реагировать на перемены в разных сферах общественной жизни.

Цель учебного пособия – способствовать процессу полного и глубокого освоения студентами бакалавриата контента знаний, умений и навыков дефектации узлов и механизмов автомобильного транспорта, их эффективно-восстановительного ремонта с применением ХТО-процессов напыления, металлизации и модифицирования поверхностного слоя деталей для исправного поддержания автомобильного транспорта в работоспособном состоянии и предупреждения отказов, наиболее часто возникающих при использовании автомобиля в конкретных условиях эксплуатации и оказывающих влияние на безопасность дорожного движения, экологию окружающей среды.

## **Часть 1. ОСОБЕННОСТИ ПРОГРЕССИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ – НАПЛАВКИ И НАПЫЛЕНИЯ**

### **1.1. Сопоставление характеристик технологий наплавки и напыления защитных покрытий**

Одним из перспективных направлений на пути создания высоконадежных, долговечных и конкурентоспособных изнашиваемых деталей является применение современных технологий нанесения функционально-защитных покрытий [1]. В мировой практике известны три основных наиболее часто применяемых метода нанесения покрытий – это технологии наплавки, напыления и осаждения. Выбор оптимального метода формирования защитного покрытия затрудняется довольно большим количеством подвидов технологий наплавки и напыления, многовариантностью их режимов и многообразием применяемых присадочных и иных вспомогательных материалов (рис. 1.1, [1]). Знание основных характеристик, достоинств и недостатков технологий наплавки и напыления позволяет ориентироваться в выборе конкретных видов технологий для решения конкретных задач реновации деталей машин. При этом, согласно выявленным академиками В.И. Черноивановым и Э.С. Каракозовым базовым условиям формирования качественных покрытий, при разработке непосредственных технологических процессов наплавки и напыления, а также необходимого оборудования для их эффективного осуществления следует в обязательном порядке учитывать особенности [1]:

- закономерности и особенности термического воздействия на подвергаемую реновации деталь, которые должны полностью или частично предотвращать фазовые или структурные превращения в основном её металле;
- перемешивания материалов основы подвергаемой реновации детали и формируемого покрытия, которые должны быть минимальными;
- реакций, способных изменить химический и фазовый состав покрытия по сравнению с исходным материалом;
- предотвращения или нивелирования возможности развития процессов релаксационного характера, способных изменить структуру и фазовый состав в зоне соединения покрытия с основным металлом детали, подвергаемой реновации.

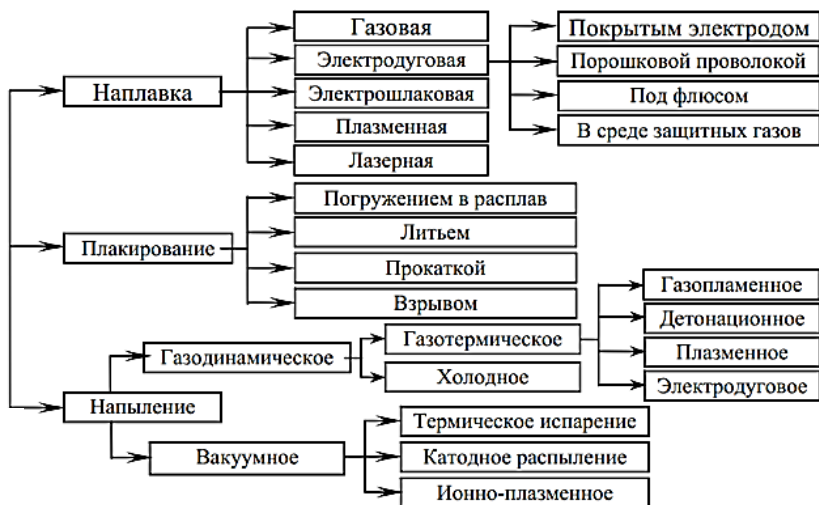


Рис. 1.1 – Классификация процессов нанесения неорганических покрытий

С учётом вышеприведенных требований перспективно использование способов формирования функционально-защитных покрытий, надёжно обеспечивающих сохранение твёрдой фазы материала во время его нанесения. К таким способам нанесения покрытий относится газотермическое напыление. В отличие от способов сварочной наплавки, у которых толщина покрытия более 1 мм, технологические процессы газотермического напыления (ГТН) покрытий (отличающиеся только типом источника энергии – газопламенный, детонационный, плазменный и электродуговой) позволяют получать в основном покрытия толщиной менее 1 мм вплоть до сотых долей мм с минимальной толщиной от 0,05 мм, а в широком диапазоне толщин – от десятых долей мм.

Технологии наплавки – нанесение покрытий слоями толщиной в несколько миллиметров из расплавленного прирабочного материала на оплавленную металлическую поверхность изделия. Назначение наплавки – изготовление деталей с износ- и коррозионностойкими свойствами поверхности, а также восстановление размеров изношенных и бракованных деталей за счет нанесения покрытий, обладающих высокой плотностью и прочностью сцепления с изделием, работающих в условиях высоких динамических, знакопеременных нагрузок или подверженных интенсивному абразивному изнашиванию.

Преимущества процессов наплавки:

- возможность получения требуемых размеров восстанавливаемых деталей путем нанесения материала того же состава, что и основной металл;
- отсутствие ограничений по размерам наплавляемых зон;



- возможность нанесения покрытий различных толщин;
- использование не только для восстановления размеров изношенных деталей, но и для ремонта изделий за счет ликвидации локальных трещин, пор и других дефектов;
- возможность (применительно к плазменной наплавке) ведения процесса на постоянном токе обратной полярности, повышающим качество и стабильность свойств биметаллических соединений за счет эффекта катодной очистки, проявляющемся в удалении окисных и адсорбированных пленок и улучшении смачивания жидким металлом обрабатываемой поверхности; более низкого тепловложения по сравнению с наплавкой на токе прямой полярности и, как следствие, отсутствие или минимальное расплавление подложки;
- возможность многократного проведения процесса и, следовательно, высокая ремонтоспособность наплавляемых деталей;
- высокая производительность и легкость автоматизации процесса;
- относительная простота и мобильность оборудования.

#### Недостатки технологий наплавки:

- возможность изменения свойств наплавленного покрытия из-за перехода в него элементов основного металла;
- изменение химического состава основного и наплавленного металла вследствие окисления легирующих элементов и основы металла;
- возможность структурных превращений в основном металле, в частности, образование крупнозернистой структуры, новых хрупких фаз;

- возникновение деформаций в наплавленных изделиях за счет значительного термического воздействия;
- образование больших растягивающих напряжений в поверхностном слое детали, достигающих 500 МПа;
- снижение характеристик сопротивления усталости наплавленных изделий;
- возможность возникновения трещин в наплавленном металле и зоне термического влияния, и, как следствие, более ограниченный, чем, например, при напылении, выбор сочетаний основного и наплавленного металлов;
- обязательное использование в отдельных случаях предварительного нагрева и медленного остывания наплаваемого изделия, что увеличивает длительность процесса;
- наличие больших припусков на механическую обработку и, как следствие, существенные потери металла наплавки;
- трудоемкость механической обработки наплавленного слоя большой толщины;
- требования преимущественного расположения наплаваемой поверхности в горизонтальном положении (необходимость применения наплавки в нижнем положении при использовании порошковых металлов);
- трудность наплавки мелких изделий сложной формы.

Технологии газотермического напыления покрытий – процесс, заключающийся в нагреве распыляемого материала источником энергии, образовании двухфазного газопорошкового потока и формировании на поверхности изделия покрытия толщиной от 0,05 мм и восстановление размеров изношенных и бракованных поверхностей (рис. 1.2, [2]).



ряде методов напыления он выполняет и функцию нагрева. Частицы, поступающие на поверхность формирования покрытия, должны обеспечивать образование прочных межатомных связей в процессе сочленения, для чего необходим их нагрев и соответствующая скорость. Температура частиц обуславливает термическую активацию в области контакта, а скорость частиц при ударе о поверхность создает условия для механической активации поверхностного контакта. При высоких скоростях частиц в момент их удара часть кинетической энергии преобразуется в тепловую.

Преимущества технологий напыления:

- универсальность процессов, позволяющая наносить покрытия разного функционального назначения, а также для восстановления размеров изношенных деталей;
- малое термическое воздействие на напыляемую основу (температура ее нагрева не превышает 100–150 °С), позволяющее исключить нежелательные для нее структурные превращения, избежать деформаций и изменения размеров изделий;
- возможность нанесения покрытий на изделия, изготовленные практически из любого материала;
- отсутствие ограничений по размерам напыляемых изделий;
- возможность нанесения покрытий на локальные поверхности;
- возможность нанесения многослойных покрытий различными материалами;

- высокая технологичность процесса, в связи с гибкостью регулирования параметров режима;
- возможность получения регламентируемой однородной пористости покрытия для использования в условиях работы со смазкой поверхностей скольжения;
- положительное влияние на усталостную прочность основы, за счет получения при напылении слоистой структуры покрытия, в отличие от столбчатой, образующейся при осаждении из газовой или паровой фазы, диффузионном насыщении;
- нанесение равномерного покрытия с минимальными припусками для последующей механической обработки;
- возможность эксплуатации в отдельных случаях напыленных деталей без последующей механической обработки;
- возможность использования напыления для формообразования деталей (напыление производят на поверхности формы-оправки, которую после окончания процесса удаляют; остается оболочка из напыленного материала);
- высокая производительность процесса напыления;
- возможность автоматизации процесса.

Недостатки процессов напыления:

- нестойкость напыленных покрытий к ударным механическим нагрузкам;
- анизотропия свойств напыленных покрытий;
- низкий коэффициент использования напыленного материала при нанесении покрытий на мелкие детали;
- обязательное использование перед процессом напыления активационной обработки (абразивно-струйной, например), что увеличивает длительность и трудоемкость процесса;

- выделение аэрозолей напыляемого материала и побочных газов требует мощной вытяжной вентиляции;
- повышенный уровень шума, а в случаях, связанных с электрической дугой – ультрафиолетового излучения.

Возобновление исправного состояния и ресурса срока службы деталей машин наряду с применением традиционных способов наплавки покрытий – ручной и механизированной дуговой наплавки, вибродуговой и газопламенной наплавки, а также и специализированных способов наплавки покрытий – плазменной, лазерной, индукционной, электроискровой и электроконтактной наплавки, достигается еще и с использованием разновидностей технологического процесса газотермического напыления:

- газопламенного, в котором используется тепло при сгорании горючих газов (ацетилен, пропан-бутана, водорода, метана, природного газа и др.) в смеси с кислородом или сжатым воздухом;
- электродугового, где осуществляется плавление проволоки электрической дугой и распыление расплавленного металла сжатым воздухом;
- детонационного, использующего энергию детонации газовых смесей (кислород + горючий газ), в которых перенос и нагрев частиц осуществляется ударной волной, образующейся вследствие взрыва горючей смеси и выделения при этом теплоты;
- плазменного, где плавление наносимого порошкового материала осуществляется в плазменной струе;

– высокоскоростного, где порошок подается в камеру сгорания, в которой обеспечивается горение топлива, содержащего кислород и горючие газы (керосин, водород, пропан, метан) с последующим прохождением порошка и газов через расширяющееся сопло.

Каждый из этих методов ГТН покрытий имеет свои преимущества и достоинства, особенно в части рационального нивелирования температурного влияния на снижение усталостной прочности подвергаемых реновации деталей.

Высокую эффективность и универсальность этих методов определяют следующие принципиальные их особенности [1]:

– возможность нанесения покрытий из различных материалов: чистых металлов и сплавов на их основе, интерметаллидных соединений, оксидов, органических веществ и ряда других материалов, в том числе в различных сочетаниях;

– возможность регулирования в процессе напыления состава материала и структуры покрытия от обычной до мелкокристаллической и аморфной, что дополнительно сообщает им комплекс чрезвычайно ценных свойств;

– возможность нанесения покрытий на самых разных конструкциях и материалах: металлах, стекле, керамике, пластмассах, тканях, бумаге и т.п.;

– отсутствие деформации и снижения прочности самого изделия, на которое наносится покрытие, поскольку процесс напыления не вызывает его существенного нагрева;

– высокая производительность, которая для различных процессов колеблется от 1 до 20 кг/ч распыленного материала.

С помощью современных технологий газотермического нанесения (ГТН) покрытий появилась возможность получения материалов и покрытий с уникальными свойствами, которые необходимы для развития новой техники.

## 1.2. Процесс формирования напыляемого покрытия

Процесс формирования напыляемого покрытия как элементарный индивидуальный акт взаимодействия при напылении частиц порошковых металлов с основой обрабатываемой детали, т.е. взаимодействие одной частицы с основой, может быть условно разделен на три этапа [3–5]: установления химических связей в результате активации; объемного взаимодействия, сопровождаемого гетеродиффузией и образованием новых фаз.

Для образования крепких адгезионных связей, которые обеспечиваются хемосорбцией, частицы напыляемого материала при соударении с поверхностью основы должны выполнить работу, величина которой зависит от энергии кристаллической решетки, структуры и поверхностной энергии наносимого вещества. В случае соединения чистых металлов или твёрдых веществ процессы электронного взаимодействия ограничиваются коллективизацией валентных электронов положительными ионами, вследствие чего между системой атомов, которые образуют кристаллическую решетку, возникает крепкая металлическая связь.

Одним из главных параметров, необходимых для оценки протекания химической реакции между напыляемым материалом и основой, является температура, устанавливающаяся



в контакте «жидкая частица – твердая основа» ( $T_k$ ) подвергается реновации детали (изделия). Температура  $T_k$  лежит в пределах между значениями температур основы и частицы. Для многих случаев  $T_k$  соответствует твердому состоянию обоих материалов (частицы и основы). Исключением является напыление тугоплавких материалов, которые подплавляют поверхности менее тугоплавких основ в месте контакта. Температура  $T_k$  определяется температурой напыляемых частиц и основы, а также частично скоростью частиц, в связи с переходом части их кинетической энергии в тепло при ударе и наличием эндо- или экзотермических реакций при взаимодействии напыляемого материала и основы.

С повышением температуры основы одновременно протекают два процесса: увеличение диаметра пятна  $D_x$ , на котором частица в результате взаимодействия крепко закрепляется на основе, и увеличение прочности сцепления частицы с основой в самом пятне  $D_x$  за счёт увеличения количества ячеек схватывания в нем (рис. 1.3, [3]). Прочное закрепление частицы наступает только при подогреве основы до определенной температуры, соответствующей заполнению контактной поверхности под ячейками схватывания на 40–70 %. Перегрев частиц выше температуры плавления также повышает прочность их сцепления с основой и увеличивает площадь пятна химического взаимодействия. Возрастание прочности объясняется тем, что при перегреве частиц повышается контактная температура и процесс химического взаимодействия резко ускоряется.

Принципиально важным является то, что только общее действие повышения  $T_k$ , деформации и давления при ударе и растекании частицы на основе способно привести к ее крепкому закреплению на поверхности подвергаемой реновации детали (изделия).

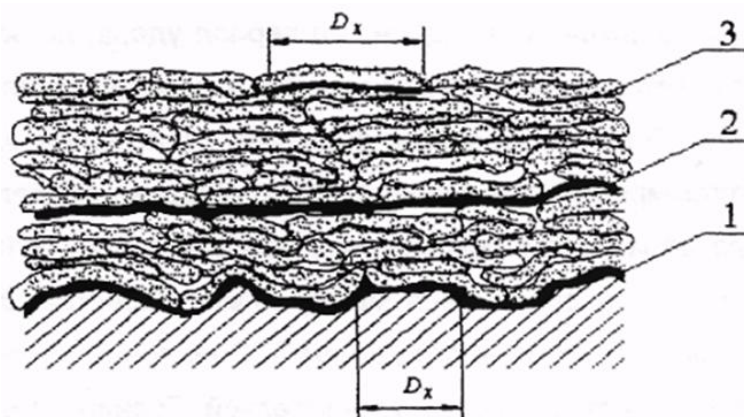


Рис. 1.3 – Схема структуры газотермических покрытий:  
1 – граница между покрытием и основой; 2 – межслойная граница;  
3 – граница между частицами;  $D_x$  – диаметр участка пятна контакта, на котором происходит «приваривание» частицы

Процесс ГТН покрытий сопровождается следующими особенностями [6]:

- при движении по дистанции напыления частица находится в расплавленном или пластическом состоянии, активно взаимодействует с газами атмосферы;
- характеристики удара частицы о подложку определяют особенности формирования слоев;
- покрытие формируется путем наложения отдельных слоев (рис. 1.4, [6]).

Частица при ударе растекается по поверхности, что сопровождается высокой скоростью охлаждения в интервале 104–106 градусов в секунду, вследствие интенсивного теплоотвода в основу.

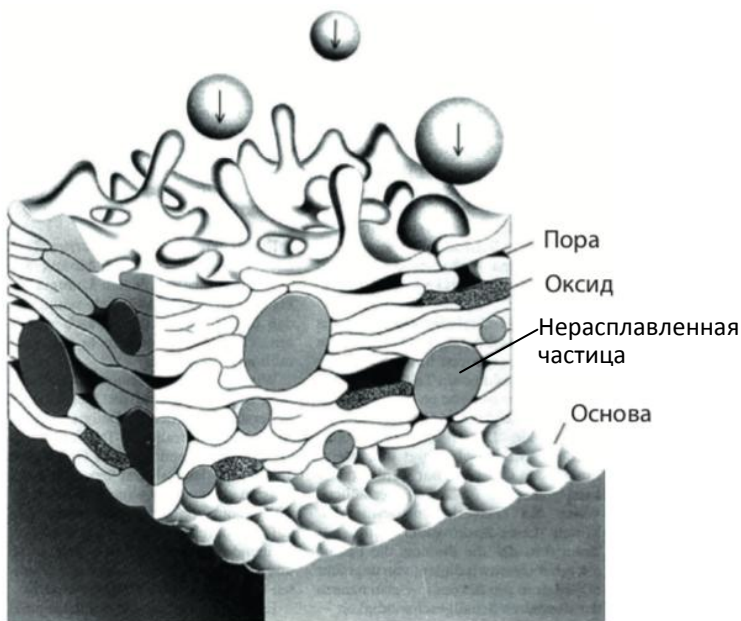


Рис. 1.4 – Схема формирования напылённого покрытия [6]

Вследствие вышеупомянутой особенности высокой скорости охлаждения для процессов ГТН покрытий характерны малые тепловые деформации и во многих случаях отсутствие структурных изменений в подвергаемой обработке детали. Кроме того, здесь незначительны ограничения по составу наносимых материалов. Попадание последующих частиц приво-

дит к росту толщины покрытия и формированию слоистой структуры (рис. 1.5, [8]).

В зависимости от соотношения тепловой и кинетической энергии частиц в момент их встречи с основой возможно образование двух типов структур – с преобладающим зернистым или слоистым строением.

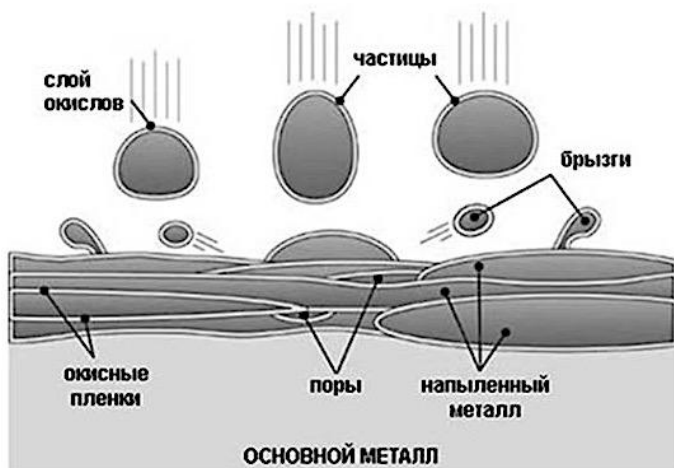


Рис. 1.5 – Схема формирования ГЕН-покрытия [8]

Каждая остывшая частица, в свою очередь, имеет в структурах обоих типов зернистое или чешуйчатое строение. Размеры образований внутри частицы зависят от дискретно-коллективных условий теплообмена дисперсной фазы при формировании слоя и лежат в пределах 0, 1–10 мкм. В соответствии с оценками характерных размеров границ неоднородности такой структуры: толщина границы между слоями составляет около 0,1–10 мкм; толщина деформированных частиц – 2,0–20 мкм; протяженность полиморфных зон в дискретных частицах – 0,1–1,0 мкм; толщина границ между частицами

до 1 мкм; протяженность участков схватывания по границам частиц – 0,1–0,5 мкм; ширина трещин между частицами – 0,08–0,3 мкм.

Таким образом, газотермическое покрытие – это слоистый материал, состоящий из сильно деформированных, напыленных частиц, соединенных между собой по контактными поверхностям сварными участками диаметром  $D_x$  (см. рис. 1.3). Сварные участки не заполняют всю площадь контакта между частицами и поэтому прочность и плотность напыленных покрытий ниже прочности и плотности материала покрытия в компактном состоянии. Прочность самих сварных участков зависит от количества очагов схватывания, образующихся на площади  $S$  в период удара, деформации и затвердевания частицы, и определяется развитием химического взаимодействия материалов в контакте.

В покрытии можно выделить структурные элементы, которые отражают процессы его формирования и разделяются границами раздела с определенными свойствами. Граница раздела между покрытием и основой 1 (см. рис. 1.3) определяет прочность сцепления или прочность соединения между ними. Свойства самого покрытия обуславливаются прочностью сцепления частиц в нем 3. Сцепление покрытия и основы называют *адгезией*, а сцепление частиц в покрытии – *когезией*. Граница 2 раздела между слоями (межслойная граница), полученная за один проход распылителя возникает из-за различной длительности выдержки между нанесением частиц в слое и между слоями. Закалка выдержки межслойного нанесения поверхность ранее нанесенного слоя покрытия окисля-

ется и контактные процессы между ней и напыляемыми частицами затрудняются, что является причиной возникновения границы.

### 1.3. Основные факторы влияния на свойства покрытий

На свойства покрытий влияют многие факторы, связанные с характеристиками распыляющего устройства, исходного материала, параметров движения частиц по дистанции напыления и их взаимодействия с основой подвергаемой реновации детали (изделия) (рис. 1.6, [6]). Создание определенного набора значений этих параметров составляет содержание разработки технологии нанесения покрытия. В зависимости от технологии напыления и распыляемого материала в покрытии присутствует различное количество пор, микротрещин, не полностью расплавленных или вторично закристаллизовавшихся до удара о поверхность частиц, продуктов реакции материала частиц с газами атмосферы.

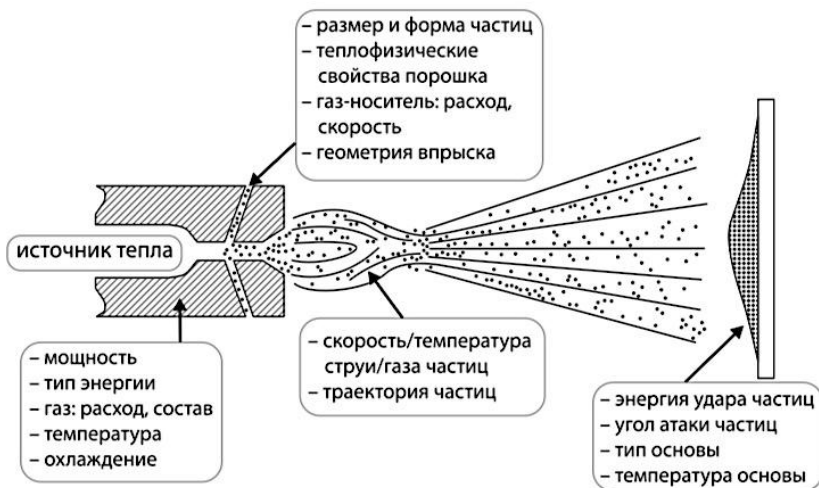


Рис. 1.6 – Основные факторы влияния на свойства покрытий [6]

Концентрированное тепловложение в распыляемый материал в сочетании с взаимодействием частиц с атмосферой при полете приводят к химическим изменениям в составе и структуре напыленных покрытий, а именно:

- селективное испарение легирующих элементов;
- изменение фазового состава металлических компонентов, например, изменения в твердых фазах в присутствии кислорода;
- образование стабильных оксидов, нитридов из активных металлов. Эти соединения, с одной стороны, увеличивают интегральную твердость поверхности, что ведет к повышению износостойкости. С другой – снижают когезию – прочность соединения отдельных слоев покрытия.

В сравнении с литым металлом аналогичного состава указанные процессы проходят быстрее и более полно вследствие большой удельной поверхности частиц.

Наиболее общими факторами, определяющими свойства газотермических покрытий, являются:

- пониженная прочность сцепления на границах между частицами и слоями покрытия, нанесенными за один проход, обусловленная неполным схватыванием, а также повышенным содержанием оксидов, пор и включений в пограничных областях;

- пористость, возникающая в результате газовыделения и кристаллизации частиц с высокими скоростями, а также выплеска материала покрытия при ударе частиц о подложку;

- структура напыленного материала, обусловленная фазовыми превращениями и появлением пересыщенных растворов и нестехиометрических составляющих, часто с присутствием большой доли аморфной фазы в результате химико-термического воздействия струи горячего газа или плазмы и закалки перегретых расплавов;

- внутренние напряжения во всем объеме напыленного материала и в объеме каждой частицы.

Для получения достаточно равномерного по толщине покрытия необходимо обеспечить относительное перемещение детали и устройства ГТН-покрытий по заданной траектории с определенной скоростью. Покрытие, нанесенное на неподвижную плоскость, имеет форму горки с распределением материала по толщине, близким к закону Гаусса. Соотношение скоростей линейного перемещения горелки (или плазмотро-



на) и вращения детали определяет степень волнистости напыленного слоя.

В целом качество ГТН-покрытий зависит от многих постоянных и переменных факторов. Их количество, по оценкам различных исследователей, составляет от 20 до 60. Поэтому в зависимости от свойств напыляемого материала, а также материала основы и формы изделия технологический режим ГТН покрытий в каждом конкретном случае обычно подбирают экспериментально.

Для формирования упрочняющих фаз определяющее значение имеет химический состав порошкового материала напыляемых ГТН-покрытий, средний химический состав которых из порошковых проволок приведен в табл. 1.1 [7]. Склонность к образованию карбидов, т.е. упрочняющих фаз с высокой твёрдостью в ГТН-покрытиях из порошковых проволок определяет содержание углерода. Высокое содержание хрома способствует повышению поверхностной твёрдости и износостойкости ГТН-покрытий, что обусловлено образованием карбидов  $\text{Cr}_2\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . От уровня содержания кремния в ГТН-покрытиях зависит склонность материала к образованию силикатов железа  $\text{FeSi}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , хрома  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{Si}$ ,  $\text{CrSi}_2$  и др. Высокое содержание алюминия для САВ51 от величины 5,7 % до величины 9,7 % для САВ40 обусловлено наличием тугоплавких включений оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица 1.1

**Средний химический состав ГТН покрытий  
из порошковых проволок, мас. %**

Химические элементы	СAB21	СAB40	СAB51	Модифицированная проволока
C	0.63	0.37	0.6	0.4
Si	0.7	0.26	0.02	0.05
Cr	4.4	2.14	0.045	12.3
Ni	11.9	8.09	–	–
Al	7.65	9.67	5.77	6.37
Cu	0.05	13.3	0.008	0.007
Ti	0.3	0.012	0.54	0.61
Fe	ост.	ост.	ост.	ост.

Фазовый состав ГТН-покрытий из порошковых проволок (табл. 1.2 [7]) включает, по меньшей мере, окислы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , карбиды  $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{C}_2$ , силициды  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  или  $\text{FeSi}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Содержание и состав интерметаллидов зависит от легирующих элементов, присутствующих в порошковой проволоке.

#### Контрольные вопросы

1. Дайте определение термина «покрытие».
2. Какие две основные задачи решаются при нанесении покрытий?
3. Назовите основное назначение и области применения покрытий.
4. Назовите основные критерии, по которым классифицируют покрытия.
5. Какие покрытия называют защитными?

6. Назовите основные критерии классификации способов нанесения покрытий.
7. Назовите основные группы методов, классифицированных по состоянию наносимого материала.
8. Как изменяются физико-химические свойства поверхности при нанесении покрытий?
9. От каких факторов зависит качество покрытий?
10. Что составляет содержание разработки технологии нанесения покрытия?
11. Назовите этапы процесса формирования напыляемого покрытия.
12. Назовите преимущества процесса напыления покрытия.
13. Назовите недостатки процесса напыления покрытия.
14. В чём заключаются преимущества процессов напыления покрытий в сопоставлении с процессами наплавки покрытий?
15. Назовите недостатки процесса наплавки покрытий.

## **Часть 2. ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НАПЫЛЕНИЕМ**

### **2.1. Классификация разновидностей процессов газотермического напыления покрытий**

В отличие от способов сварочной наплавки технологические процессы газотермического напыления покрытий, отличающиеся только типом источника энергии – газопламенный, детонационный, плазменно-дуговой и электродуговой (рис. 2.1, [8]), позволяют получать в основном покрытия толщиной менее 1 мм вплоть до сотых долей мм с минимальной

толщиной от 0,05 мм, а в широком диапазоне толщин от десятых долей мм до нескольких мм.



Рис. 2.1 – Классификация способов газотермического напыления по форме напыляемого материала

В зависимости от вида источника нагрева технологический процесс газотермического напыления покрытий производится при помощи теплоты газового пламени (газопламенное напыление), электрической дуги (электродуговое напыление), сжатой дуги (плазменно-дуговое напыление) и детонационное напыление.

## 2.2. Газопламенный процесс нанесения покрытий

Газопламенное напыление – наиболее доступный из известных разновидностей методов газотермического напыления покрытий. В газопламенных процессах нанесения покрытий используется тепло, которое выделяется при сгорании горючих газов (ацетилен, пропан-бутан, водорода, метана, природного газа и т.п.) в смеси с окислителем (кислородом

или сжатым воздухом). Нагретый газ при истечении в объем, заполненный воздухом или другим газом, образует поток или факел. При подаче в факел напыляемого материала его частицы нагреваются и ускоряются продуктами сгорания [3].

Металлический проволочный, порошковый или шнуровой материал подается в пламя ацетилен-кислородной или пропан-кислородной горелки, расплавляется и переносится очищенным от примесей масла и влаги сжатым воздухом под давлением 0,6 МПа на поверхность изделия, где, остывая, образует покрытие. Распыленные металлические частицы, летящие со скоростью 120 м/с, попадают на подготовленную поверхность детали и формируют покрытие. Скорость газового потока – 150–160 м/с (рис. 2.2, [11]).

С помощью газопламенного метода можно проводить напыление металлических материалов (алюминий, бронза, баббит, никель и т.д.), а также тугоплавких керамических соединений (окись титана, окись алюминия и др.).

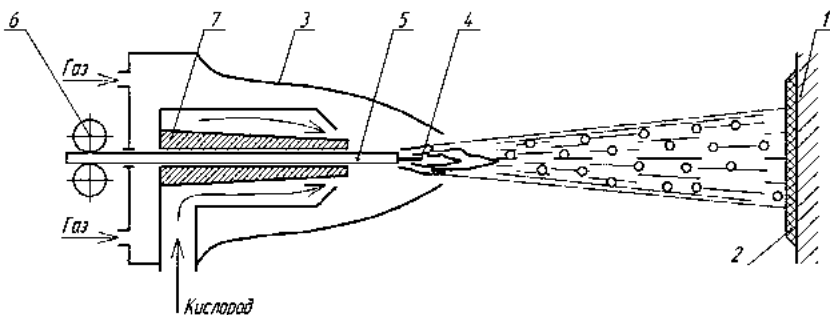


Рис. 2.2 – Схема газопламенного напыления [11]:

- 1 – восстанавливаемая деталь; 2 – покрытие; 3 – сопло горелки;  
4 – пламя; 5 – присадочная проволока; 6 – механизм подачи

проволоки; 7 – скользящий контакт

Предварительный подогрев подвергаемых реновации деталей перед напылением в большинстве случаев повышает прочность сцепления покрытия с основным металлом изделия. Это происходит в результате уменьшения скорости охлаждения материала напыленного покрытия, которое способствует снижению уровня остаточных напряжений растяжения в наращиваемом покрытии, образующихся в процессе его напыления и оказывающих весьма существенное влияние на прочность сцепления покрытия с основным металлом изделия. Именно здесь происходит нарушение установленных связей напыленного материала с основой. Остаточные напряжения растяжения снижают прочность сцепления, так как стремятся оторвать покрытие от основы, остаточные напряжения сжатия, наоборот, повышают прочность сцепления, поскольку прижимают покрытие к основе. Поэтому при напылении поверхности стремятся создать минимально возможные растягивающие остаточные напряжения, так как при высоких остаточных напряжениях растяжения в покрытии, величина которых будет превышать прочность сцепления покрытия, последнее под их воздействием будет отрываться от основы и сворачиваться в трубочку; если величина напряжений будет превышать временное сопротивление разрыву, то произойдет только растрескивание покрытия. Процесс нанесения покрытий необходимо производить на оптимальных параметрах, позволяющих обеспечить хорошее механическое и молекулярное сцепление покрытия с основой и не допустить образования больших остаточных напряжений растяжения в покрытии. По-

вышение температуры подогрева основного металла изделия в интервале от 120 до 250 °С может привести к увеличению прочности сцепления практически в 2 раза. Вместе с тем перегрев поверхности основного металла в процессе напыления также может привести к нарушению сцепления покрытия с основой в результате структурно-фазовых превращений. Так, процесс охлаждения нагретого до высокой температуры основного металла может сопровождаться превращением остаточного аустенита в мартенсит с увеличением удельного объема основного металла, т.е. с его расширением. Происходящая при этом деформация напылённого покрытия неизбежно приводит к его отслаиванию и растрескиванию. Поэтому при напылении покрытий должны строго соблюдаться нормы нагрева восстанавливаемых изделий. Температура поверхности основного металла не должна превышать 260 °С. Если режим напыления выбран правильно, то при толщине напыленного покрытия 0,5–0,7 мм поверхность основы нагревается до 70 °С; при толщине покрытий 2–3 мм и более ее температура достигает 100–150 °С. Для уменьшения нагрева исходной заготовки покрытие наносят тонкими слоями на отдельные участки. Причем напыление детали начинают на участках с резкими переходами, углами, галтелями, уступами, а затем осуществляют металлизацию всей поверхности, равномерно наращивая металл. Последовательным наслаиванием расплавленного металла можно получить покрытие, толщина которого может быть от нескольких микрон до 10 мм (обычно для тугоплавких материалов толщина покрытия составляет 1,0–1,5 мм и для легкоплавких металлов – 2,5–3,0 мм). Однако, чем больше

толщина покрытия, тем выше уровень остаточных напряжений растяжения, тем ниже прочность сцепления с основой.

Для предотвращения перегрева основного металла необходимо регулировать дистанцию напыления (расстояние от сопла металлизатора до поверхности детали) с учетом эффективной мощности источника нагрева, например, пламени горючих смесей. Оптимальное расстояние от среза сопла металлизатора до поверхности восстанавливаемой детали не должно выходить за пределы 75–250 мм. При малой дистанции напыления создается опасность образования больших остаточных напряжений и деформаций изделия. При большой дистанции напыления температура и скорость частиц снижаются, что неизбежно приводит к образованию рыхлого покрытия и уменьшению прочности сцепления напыленного покрытия с основой. Следовательно, выбор оптимальной дистанции напыления должен основываться на знании закона распределения температуры пламени в направлении удаления от сопла металлизатора к поверхности детали. Так, при напылении порошка ацетиленокислородным пламенем, температура которого у самого края сопла составляет 3100 °С, температура факела на расстоянии от сопла 60–70 мм примерно равна 2500 °С; по мере дальнейшего увеличения расстояния она постепенно снижается: на расстоянии 100 мм от сопла температура составляет 1900 °С, на расстоянии 150 мм – 1400 °С (рис. 2.3, [11]).



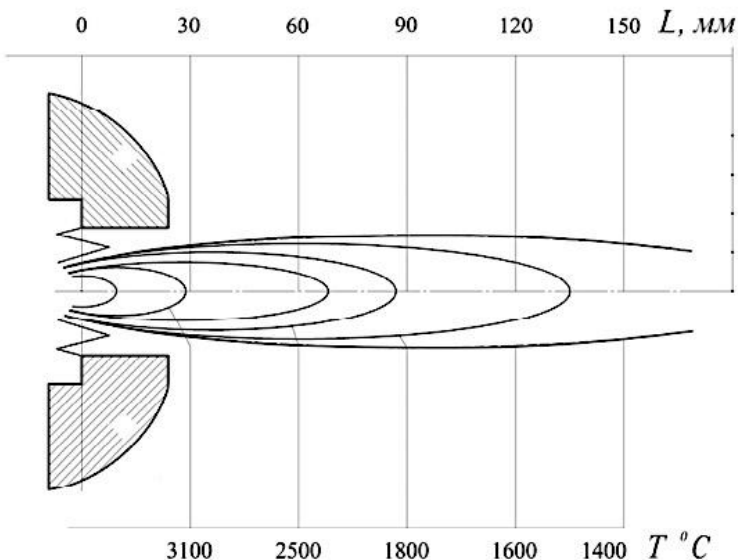


Рис. 2.3 – Распределение температуры ацетиленово-кислородного пламени по длине его факела

Такая же закономерность изменения температуры, только с меньшими ее значениями по дистанции, наблюдается при напылении порошка ацетилено-воздушным пламенем, температура которого у края сопла составляет 2325 °С. Совершенно иная закономерность изменения температуры при напылении проволоки. Быстрое снижение температуры начинается уже у самого края сопла металлизатора и нарастает по мере увеличения расстояния. Так, на расстоянии 150 мм температура пламени составляет всего 200 °С [11].

Получение мелкого распыла металла является неотъемлемым условием обеспечения высокой механической прочности сцепления напыляемых частиц с основой подвергаемых реновации деталей. Максимальный размер напыляе-

мых частиц металла не должен превышать радиус закругления впадин микропрофиля восстанавливаемой поверхности изделия. В этом случае мелкие частицы расплавленного металла при соударении с исходной заготовкой могут беспрепятственно и наиболее полно заполнять поры и микронеровности восстанавливаемой поверхности изделия и образовывать прочные механические связи.

Температура и скорость частиц напыляемого материала оказывают большое влияние на их молекулярное сцепление с основным металлом. Скорость, с которой частицы достигают поверхности изделия, должна быть достаточной, чтобы обеспечить значительную силу удара, необходимую для их расплющивания и разрушения окислов. Увеличение температуры напыляемых частиц металла способствует возрастанию площади их контакта при соударении с поверхностью основы. Только при достаточной площади контакта могут возникать прочные молекулярные связи.

Увеличение давления распыляемого воздуха и угла атаки частиц способствует возрастанию силы удара. Наибольшая деформация напыляемых частиц при соударении с поверхностью детали происходит, если ось металлатора находится перпендикулярно к поверхности заготовки. Уменьшение угла атаки приводит к снижению деформации напыляемых частиц. При этом допустимое отклонение оси металлатора от вертикали возможно не более чем на 45 градусов.

Для повышения прочности сцепления покрытия с основным металлом особенно эффективен последующий нагрев восстанавливаемой детали, например, токами высокой частоты.

ты с целью оплавления покрытия. Это мероприятие также позволяет значительно повысить физико-механические свойства материала покрытия.

При газопламенном напылении покрытий порошком используют горелки для газопорошкового напыления, которые при механизированной металлизации крепят на суппорте токарного станка. Конструкция этих горелок аналогична конструкции сварочных горелок (рис. 2.4, [11]), но отличается от них принципом работы и наличием бункера для порошкового материала.

Порошок из бункера через клапан, размещенный в корпусе горелки, под действием инжекторного эффекта, создаваемого потоком кислорода и горючего газа, всасывается в сопло горелки, где разгоняется газовым потоком до большой скорости. На выходе из сопла порошок попадает в пламя, в котором он разогревается до вязкотекучего состояния. Увлекаемые газовым потоком частицы порошка наносятся на предварительно подготовленную восстанавливаемую поверхность.

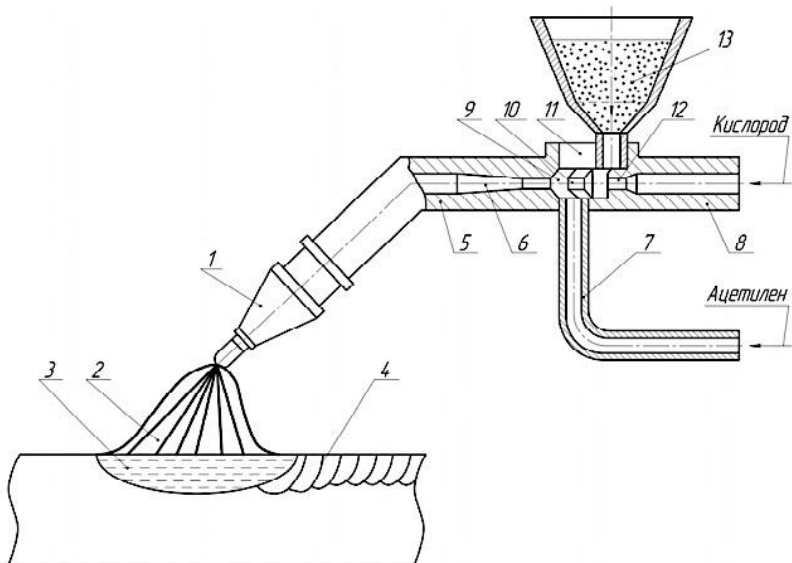


Рис. 2.4 – Устройство сварочной горелки [11]:

1 – мундштук; 2 – пламя; 3 – сварочная ванна; 4 – наплавленный слой;  
 5 – трубка; 6 – канал; 7 – ацетиленовая трубка; 8 – кислородная трубка;  
 9 – камера смешивания; 10, 12 – инжекторы; 11 – смесительная камера;  
 13 – порошок

В зависимости от материала детали и условий её эксплуатации после напыления иногда проводят оплавление покрытия. В основном это делается для покрытий из самофлюсующихся сплавов. Оплавление газовой горелкой позволяет уменьшить пористость покрытия, повысить прочность его сцепления с основным металлом и прочность сцепления между самими частицами покрытия (когезию). Восстановленные таким образом детали обладают высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью против абразивного изнашивания и хорошо работают в условиях высоких рабочих температур. Га-

зопламенное напыление с последующим оплавлением дает возможность восстанавливать детали с износом более 2,5 мм.

Газопламенное напыление применяют для восстановления изношенных поверхностей ответственных деталей автомобилей, эксплуатирующихся в тяжелых условиях. В частности, газопламенным напылением восстанавливаются изношенные кулачки распределительных валов, шейки коленчатых валов, рабочие поверхности выпускных клапанов и др.

В зависимости от материала детали и условий её эксплуатации после газопламенного напыления иногда проводят оплавление покрытия. В основном это делается для покрытий из самофлюсующихся сплавов.

Оплавление газовой горелкой позволяет уменьшить пористость покрытия, повысить прочность его сцепления с основным металлом изделия и прочность сцепления между самими частицами покрытия (когезию). Восстановленные таким образом детали обладают высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью против абразивного изнашивания и хорошо работают в условиях высоких рабочих температур.

Газопламенное напыление с последующим оплавлением дает возможность восстанавливать детали с износом более 2,5 мм.

Для восстановления деталей применяют 3 вида газопламенного напыления [9]:

- без оплавления,
- с последующим оплавлением,
- с одновременным оплавлением (в литературе называют газопорошковой наплавкой).

Первый вид напыления – без оплавления – служит для восстановления деталей, не испытывающих деформации, температуру  $> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  и знакопеременные нагрузки. Покрытия без оплавления наносят при восстановлении наружных и внутренних цилиндрических поверхностей подвижных и неподвижных соединений при невысоких требованиях к прочности соединения с основным материалом.

Последующее оплавление выполняют газокислородным пламенем, в индукторе или другим источником тепла для покрытий толщиной 0,5–1,3 мм. Нанесенное покрытие оплавляют при восстановлении наружных и внутренних цилиндрических поверхностей подвижных и неподвижных соединений при повышенных требованиях к износостойкости и прочности соединения с основным материалом. Этот вид оплавления покрытий, полученных газопламенным напылением, применяют редко.

Газопламенное напыление с одновременным оплавлением покрытия используют для восстановления деталей из стали и чугуна при износе на сторону 1,3–1,8 мм. Метод прост в освоении и применении, может применяться как в ручном, так и автоматизированном режиме. Пример такого технологического режима – газопламенное напыление вершин кулачков стального распределительного вала с одновременным оплавлением покрытия (рис. 2.5, [12]). При этом применяют порошковый материал ПГ-10Н-01 с грануляцией 40–100 мкм. Расход порошка составляет 2,5–3,5 кг/ч. Горючий газ – ацетилен – подают под давлением не менее 0,1 МПа (расход его 350–600 л/ч). Кислород поступает под давлением 0,30–0,45 МПа (рас-

ход его 350–600 л/ч). Расстояние между мундштуком горелки и поверхностью детали при напылении покрытия 12–25 мм, при оплавлении 6–10 мм.



Рис. 2.5 – Газопламенное напыление вершин кулачков стального распределительного вала [12]

Для получения газопламенного покрытия равномерной толщины необходимо, чтобы толщина напыляемого слоя за один проход не превышала 0,25 мм. В этой связи толстые покрытия необходимо напылять за несколько проходов.

Технологический процесс газопламенного нанесения покрытий в основном состоит из четырех этапов [11]:

- 1) предварительный нагрев поверхности детали до температуры 200–250 °С;
- 2) нанесение подслоя, который дает основу, необходимую для наложения слоев покрытия;
- 3) нанесение основных слоев, позволяющих получить покрытие с необходимыми физико-механическими свойствами;
- 4) последующий нагрев восстанавливаемой детали, например, токами высокой частоты с целью оплавления покрытия.

Метод газопламенного напыления обладает массой преимуществ [13]:

1. Благодаря малому тепловому воздействию на обрабатываемую заготовку существует возможность нанесения покрытия практически на любой материал: стекло, пластик, фарфор и даже дерево или бумагу. Другие методы модификации поверхности предназначены преимущественно для изделий из металла.

2. В процессе обработки заготовка не подвергается тепловой деформации и не меняет своих параметров.

3. С помощью установок для газопламенного напыления можно обрабатывать заготовку различными составами. Это позволяет придавать поверхности различные свойства без замены оборудования.

4. Неограниченный размер обрабатываемой площади. Другие способы металлизации ограничены различными факторами: для цементации – размером печи, для электролитического осаждения – габаритами емкости с раствором.

5. Низкая себестоимость обработки. Лучше всего эффект проявляется при газопламенном напылении больших площадей.

6. Большая толщина покрытия позволяет использовать метод для реставрации различных деталей. Припуск под обработку не превышает 0,7 мм.

7. Простота рабочего оборудования и его мобильность дает возможность применения газопламенного напыления в труднодоступных местах. Технологическая операция также не отличается особой сложностью.



8. Благодаря широкому выбору присадочных материалов можно получить изделие с заданными свойствами, не прибегая к прочим методам модификации поверхности.

Естественно, имеются и недостатки:

1. Газопламенное напыление малоэффективно при обработке мелких деталей. Это связано с высоким коэффициентом расхода присадочного материала.

2. Тяжелые условия производства. Для предварительной подготовки изделия выполняют пескоструйную обработку, что приводит к повышенному уровню запыленности рабочего участка.

3. В процессе напыления мелкие частицы состава остаются в воздухе. По этой причине к производственным помещениям предъявляют повышенные требования по системе вентиляции.

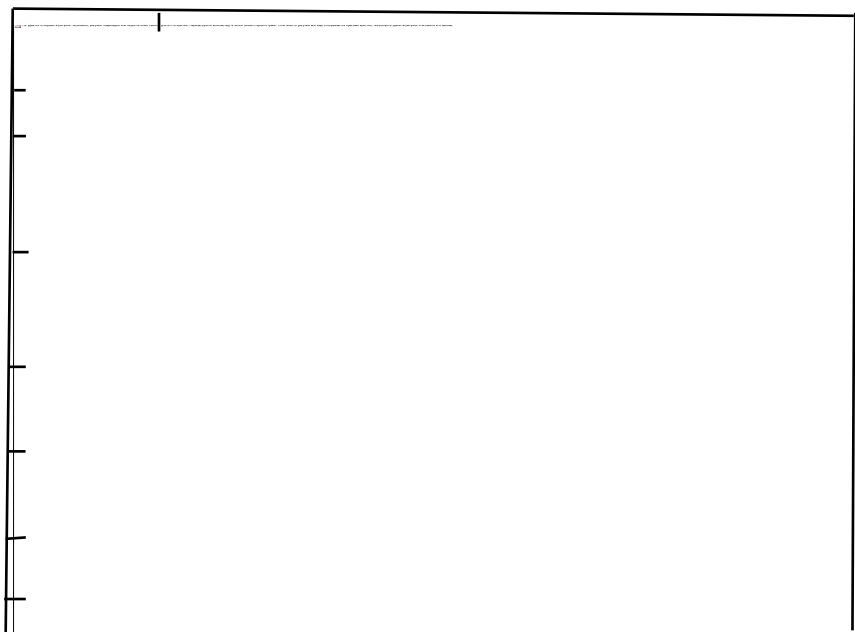
Для газопламенного напыления выпускается множество образцов горелок и оборудования, некоторые из которых приведены в табл. 2.1 [10]. По мощности пламени газовые горелки подразделяются на микромощные (до 60 л/ч), малой (до 700 л/ч), средней (до 2500 л/ч) и большой мощности (до 7000 л/ч), а по степени механизации – на ручные и машинные. В зависимости от способа подачи горючего газа горелки делят на инжекторные и безинжекторные.

Покрyтия, полученные газопламенным напылением шнуровых материалов, представляют альтернативу плазменным покрытиям. Газопламенное напыление шеек валов шнуровыми материалами показывает высокие эксплуатационные качества, однако высокая стоимость шнуров (35–45 долл. США

за 1 кг) сдерживает их широкое применение в ремонтном производстве. Стоимость шнуровых материалов, необходимых, например, для восстановления чугунного коленчатого вала, превышает стоимость отливки этой детали.

Таблица 2.1

**Образцы горелок и оборудования  
газопламенного напыления покрытий**



Поскольку при реновации деталей газотермическими методами традиционно применяется несколько типов структуры покрытий, наиболее уместно рассмотрение их традиционных разновидностей (рис. 2.6, [14]) на примере наиболее доступного метода – газопламенного напыления.

Довольно распространенным является однослойное покрытие (рис. 2.6, а). Его использование целесообразно в случае создания конструкции «покрытие – основа» из материалов с соизмеримыми значениями коэффициентов термического расширения. Необходимым условием является также обеспечение прочности сцепления покрытия с основой. Как правило, такие условия выдерживаются при нанесении металлических покрытий на металлическую основу.

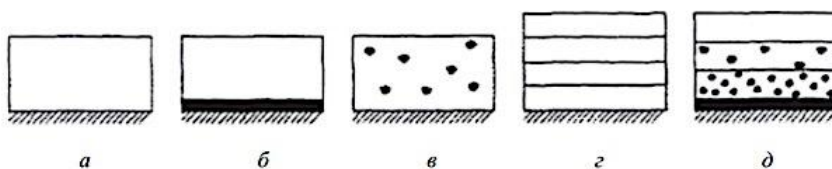


Рис. 2.6 – Типы структур газотермических покрытий:  
а – однослойное; б – покрытие с подслоем; в – многокомпонентная структура; г, д – многослойное покрытие

Более распространенным является покрытие с подслоем (рис. 2.6, б), который имеет меньшую относительно основного слоя покрытия толщину в пределах значений от 0,025 до 0,1 мм. Назначение подслоя – в обеспечении крепкой связи покрытия в целом с основой. Кроме того, его часто используют как переходный слой между материалами основы и основного покрытия для уменьшения разности их коэффициентов термического расширения. Зачастую как подслоя используются никель-алюминиевые материалы в виде композиционных порошков или сплавов; при нанесении оксидных покрытий для этого пригодны также никель-титановые сплавы.

За счет соединения свойств матрицы и наполнителей можно получить покрытие с многокомпонентной структурой

(рис. 2.6, в). Покрытия такого типа могут быть получены при нанесении механических смесей покрытий или композиционных порошков. В случае эксплуатации покрытия в условиях механических ударных нагрузок и теплосмен используются многослойные и градиентные структуры (рис. 2.6, г, д). При этом градиентная структура может быть как слоистой (из нескольких слоев с различным соотношением компонентов), так и непрерывной (отношение компонентов по толщине покрытия изменяется плавно) в результате их отдельного дозирования в процессе напыления.

Для заполнения пор газотермических покрытий используется пропитка. На напыленную поверхность различными способами наносят пропиточный материал, который при оплавлении за счет капиллярных сил материал проникает в несплошности покрытия и обеспечивает заполнение большинства сообщающихся открытых несплошностей. Так, например, ведут себя медь и большинство припоев при пропитке покрытий из карбидов вольфрама.

Оплавление напыленных газотермических покрытий является распространенным способом их упрочнения. Процесс ведут с местным или общим нагревом напыленного изделия до температуры плавления материала покрытия. Для сохранения тонкой структуры процесс оплавления необходимо вести таким образом, чтобы исключить сливание расплавленных частиц между собой. Оплавление покрытий при температурах, близких к солидусу, сохраняет значительную часть исходной структуры напыленного материала. Наиболее легко процесс оплавления реализуется в покрытиях, напыленных из само-

флюсующихся материалов. Типичными представителями самофлюсующихся материалов являются сплавы на железной никелевой или кобальтовой основе с добавками кремния и бора. Оксиды  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$  и  $SiO_2$  образуют достаточно легкоплавкий шлак, легко удаляющийся при оплавлении покрытия.

Для газотермических методов напыления покрытий применяют большое количество порошков из различных материалов с размером частиц от 5 до 200 мкм. Для напыления покрытий используют порошки общепромышленного назначения и специализированные. Специализированные порошки часто выпускают трех классов: ОМ – особо мелкие; М – мелкие; С – средние. Фракционный состав частиц в пределах класса неодинаков для различных групп материалов. Обычно класс ОМ содержит частицы фракций 40–100 мкм, М – 100–280 мкм, С – 280–630 мкм.

Для напыления применяют порошки двух типов: однокомпонентные и двух- или более компонентные. Последние называют композиционными порошками. Однокомпонентные порошки представляют собой частицы из одного элемента (алюминия, титана, молибдена, и др.) или сплавы из различных элементов, например, Fe-C, W-C, Ni-Cr, Ni-Cr-B-Si и др. Структура частиц может быть как однородной, так и гетерогенной. Обычно однокомпонентные порошки получают распылением расплавов или восстановлением. В практике газотермического напыления применяют главным образом однокомпонентные порошки. Их достоинство состоит в получении покрытий с однородным химическим составом и структурой.

Композиционные порошки состоят из двух или более различных по свойствам компонентов, разделенных между собой четкой границей раздела.

При газотермическом напылении применяют также различные типы проволочных материалов и стержней. Проволочные материалы используют в виде проволок сплошного сечения, порошковых проволок с металлической оболочкой, порошковых проволок с органической оболочкой.

В настоящее время все более широкое применение получают способы сверхзвукового газопламенного напыления покрытий с пьезоэлектрической системой воспламенения (газопламенной металлизации), конструкции оборудования для которого разрабатываются в НИИ конструкционных материалов и технологических процессов МГТУ им. Н.Э. Баумана [24]. Взамен газопламенной горелки массой 3,5 кг с охлаждением проточной водой и производительностью (по порошку) 1,5 кг/ч ведутся разработки принципиально новой сверхзвуковой горелки «Термика-НС» («Termika-Hyper-Sonic») сверхзвукового газопламенного напыления покрытий из порошковых материалов и проволоки с возможностью работы на пропан-бутановой смеси или газе МАФ, кислороде и сжатом воздухе в качестве транспортирующего и охлаждающего газа. Скорость истечения струи разогретого газа на срезе сопла горелки достигает 1700–2700 м/с, что позволяет получать уникальные покрытия с прочностью сцепления до 100 МПа. Пористость покрытия составляет 0,5% и приближается по своим характеристикам к покрытиям, получаемым детонационным напылением. При толщине покрытия до 0,3 мм пористость у сформиро-

ванного покрытия практически отсутствует. Сверхзвуковое газотермическое напыление позволяет наносить качественные коррозионностойкие газотермические покрытия.

Порошковые материалы, используемые для сверхзвукового газотермического напыления, представляют собой широкий спектр сплавов на основе никеля, железа и кобальта, а также металлокарбидные и самофлюсующиеся сплавы нитридов кремния, алюминия, хрома, бора и др. Однако сверхзвуковое газотермическое напыление ужесточило требования к фракции порошка. Качественные покрытия получают при фракциях 5–40 мкм, причем, чем меньше рассеивание размеров частиц порошка, тем лучше покрытие.

В качестве присадочного материала в горелке «Термика-HS» используют как проволоку, так и порошковый материал. На предприятии разработан порошковый питатель компактной оригинальной конструкции, в котором сжатый воздух используется в качестве транспортирующего газа. Достигнута стабильная подача порошкового материала с производительностью 1,5–5 кг/ч. Основное преимущество данной горелки от зарубежных стационарных установок заключается в ее мобильности. Необходимо лишь наличие дополнительно компрессора сжатого воздуха. С механизмом подачи проволоки от сварочного полуавтомата возможно напыление проволок и порошковых проволок диаметром 1,5–2,2 мм, что значительно дешевле порошковых материалов.

Техническая характеристика горелки «Термика-HS» для сверхзвукового газопламенного напыления покрытий, разработанной с использованием патента РФ на изобретение №

2039612 «Колпачок сверхзвуковой горелки», приведены в табл. 2.2 [24].

Таблица 2.2

**Техническая характеристика горелки «Термика-НС»  
для сверхзвукового газопламенного напыления покрытий**

Тип	переносной
Производительность, кг/ч	3...4
Давление газов, МПа:	
кислород	0,6...0,8
пропан-бутан	0,2...0,35
сжатый воздух	0,45...0,8
Расход газов, м <sup>3</sup> /ч:	
кислород	6...8
пропан-бутан	3
сжатый воздух	10...20
Полезный объем порошкового питателя, л	0,5...1,0
Грануляция порошкового материала, мкм	10...40
Диаметр напыляемой проволоки, мм	1,5...2,2
Предельная толщина покрытия, мм	1,5
Предельная толщина покрытия для самофлюсов, мм	0,5...1,0
Прочность сцепления, МПа	50...90
Пористость, % до	1,0
Коэффициент использования материала, %	40...75
Масса горелки, кг	1,2
Габаритные размеры горелки, мм	130x 40x60



### 2.3. Плазменный процесс напыления покрытий

Плазменный способ является наиболее универсальным процессом газотермического напыления. Суть процесса заключается в формировании на поверхности детали слоя из частиц, обладающих определенным запасом тепловой и кинетической энергии, полученной в результате взаимодействия с плазменной струей. Температура плазменной струи достигает 5000 °С, а скорость истечения 1000 м/с. В плазменной струе частицы приобретают скорость 50–200 м/с. Скорость полета частиц зависит от их размера, плотности материала, силы тока дуги, природы и расхода плазмообразующего газа – азота, гелия, аргона, водорода, их смеси и смеси воздуха с метаном, пропаном или бутаном. Нагрев же напыляемой поверхности невелик и составляет не более 200 °С.

Прочность сцепления покрытия с поверхностью детали в среднем равна 10–55 МПа на отрыв, а некоторых случаях – до 120 МПа. Пористость покрытия находится в пределах 10–15%. Толщина покрытия обычно не более 1 мм, т.к. при её увеличении в напыляемом слое возникают напряжения, стремящиеся отделить его от поверхности детали. Производительность процесса плазменного напыления составляет 3–20 кг/ч для плазмотронов мощностью 30–40 кВт и 50–80 кг/ч для оборудования мощностью 150–200 кВт.

Фактически плазменное напыление – технологический процесс диффузионной металлизации, позволяющий эффективно формировать защитное покрытие и проводить восстановление изношенных частей металлических изделий. Плазменные струи получают в плазмотроне, который со-

стоит из водоохлаждаемых катода, анода и разделяющего их изолятора (рис. 2.7, [15]).

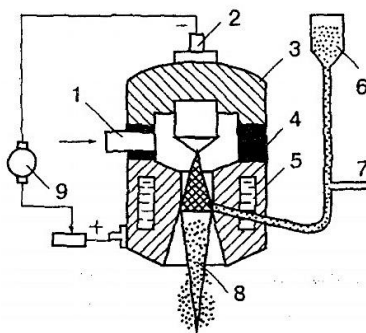


Рис. 2.7 – Принципиальная схема плазменного порошкового напыления [15]:

- 1 – подвод плазмообразующего газа; 2 – катод плазмотрона;
- 3 – корпус катода; 4 – изолятор; 5 – корпус анода; 6 – порошковый питатель; 7 – подвод газа-носителя порошка; 8 – плазменная дуга;
- 9 – источник питания

Плазмообразующий газ (аргон, гелий, водород и др.) подаётся в электрическую дугу, возникающую между стержневым катодом и кольцевым анодом (соплом), нагревается и в виде плазменной струи вытекает из сопла. Распыляемый материал вводится в плазменную струю в виде порошка за анодным пятном.

При плазменном напылении порошок вдувается транспортным газом в плазменную струю непосредственно через специальные отверстия плазмотрона.

Для плазменного напыления применяют порошки одной фракции, форма частиц – сферическая. Оптимальный размер частиц для металлов составляет около 100 мкм, а для керамики – 50–70 мкм. Если порошки хранились в негерметичной таре, их нужно прокалить при температуре 120–130 °С в

течение 1,5–2 ч в сушильном шкафу. Те части подвергаемой реновации детали, которые не подвергаются напылению, защищают экранами из асбеста или металла, или обмазками.

Для плазменного напыления наряду с порошком используют также проволоку (рис. 2.8, [15]), в т.ч. порошкового типа, порошки из черных и цветных металлов, никеля, молибдена, хрома, меди, оксиды металлов, карбиды металлов и их композиции с никелем и кобальтом, сплавы металлов, композиционные материалы (никель-графит, никель-алюминий и др.) и механические смеси металлов, сплавов и карбидов.

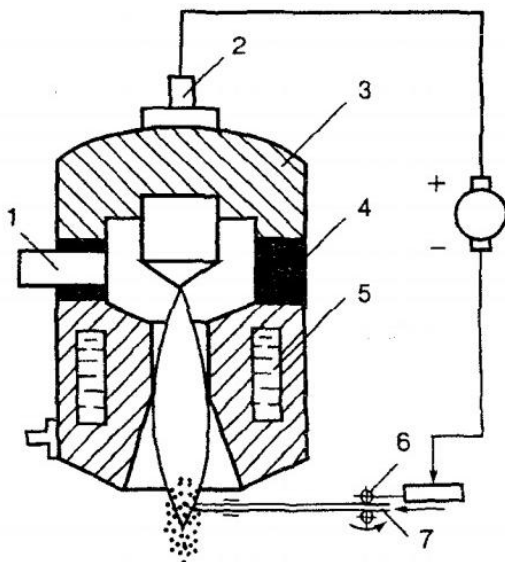


Рис. 2.8 – Принципиальная схема плазменного напыления с применением проволоки [15]:

- 1 – подвод плазмообразующего газа; 2 – катод плазмотрона;
- 3 – корпус катода; 4 – изолятор; 5 – корпус анода; 6 – механизм подачи проволоки; 7 – сплошная или порошковая проволока;
- 8 – плазменная дуга; 9 – источник питания

Основой для плазменного напыления могут служить металлы и неметаллы.

Для нанесения покрытий на небольшие поверхности применяется микроплазменный способ напыления, который позволяет сэкономить потери напыляемого материала (ширина напыления 1–3 мм). Регулирование режима напыления позволяет наносить как тугоплавкие материалы, так и легкоплавкие.

Процесс плазменного напыления включает 3 основных этапа:

1. Подготовка поверхности.
2. Напыление и дополнительная обработка покрытия для улучшения свойств.
3. Механическая обработка для достижения чистовых размеров.

Режимы обработки определяют опытным путем. Средние значения режимов плазменного напыления следующие:

1. Расстояние от сопла до детали – 100–150 мм.
2. Скорость струи – 3–15 м/мин.
3. Скорость вращения детали – 10–15 м/мин.
4. Угол напыления – 60–90 градусов.

В таблице 2.3 приведены рекомендуемые режимы в диапазоне по силе сварочного тока при жёстко регламентированном напряжении для различных типов напыляемых материалов в процессах плазменного напыления покрытий с использованием плазмообразующих газов – аргона и азота, в частности, с фиксированными диапазонами их расхода [15].

Таблица 2.3

**Режимы источника питания плазмотрона  
для различных материалов**

Тип напыляемого материала	Режимы источника питания для:				Расход плазмообразующих газов, куб.м/ч	
	аргона		азота		аргон	азот
	Напряжение, В	Сила сварн. тока, А	Напряжение, В	Сила сварн. тока, А		
Самофлюсующиеся никелевые сплавы	65–75	450–460	75–85	450–500	3,6–4,0	3,1–3,6
Сплавы: Ni-Al, Ni-Ti	65–75	430–435	80–85	430–500	3,0–3,6	2,9–3,1
Бронза	60–70	490–500	74–80	490–500	3,2–3,6	3,0–3,1
Алюминий	60–65	490–500	74–80	490–500	3,6–4,0	3,1–3,5

В таблице 2.4 для аналогичных условий плазменного напыления покрытий приведены режимы давления плазмообразующих газов аргона и азота с фиксированными диапазонами их расхода в условиях соблюдения рекомендуемых параметров дистанции напыления в назначенных диапазонах использования расходов напыляемого порошка и транспортирующего газа [15].

Общую толщину плазменно-напыляемого покрытия набирают несколькими повторяющимися циклами с обязательным перекрытием полос напыления на 1/3 диаметра пятна напыления.

Таблица 2.4

**Режимы давления плазмообразующих газов  
для различных материалов**

Тип напыляемого материала	Расход транспортирующего газа, куб.м/ч	Давление плазмообразующих газов, МПа		Дистанция напыления, мм	Расход порошка, кг/ч	Коэффициент использования порошка, %
		аргон	азот			
Самофлюсующиеся никелевые сплавы	0,5–0,8	0,70–0,78	0,35–0,40	140–160	8–10	50–55
Сплавы: Ni-Al, Ni-Ti	0,6 – 0,8	0,60–0,70	0,30–0,35	140–155	7–9	45–50
Бронза	0,4–0,7	0,65–0,70	0,30–0,35	140–155	7,5–9	55– 60
Алюминий	0,45–0,75	0,65–0,70	0,30–0,35	140–155	8–9	60–65

Для улучшения качества напылённых покрытий применяют следующие приёмы:

- 1) обкатка роликами под электрическим током;
- 2) напыление с одновременной обработкой металлическими щетками;
- 3) оплавление покрытий из самофлюсующихся сплавов. Оплавление производят с помощью печей, ТВЧ, нагретых расплавов солей и металлов, плазменным, лазерным или газопламенным способом. Температура оплавления покрытия Ni-Cr-B-Si-C составляет 900–1200 °С.

Чистовые размеры деталей после плазменного напыления получают точением и шлифованием с применением охлаждения водными растворами и водно-масляными эмульсиями.

Шлифовальные круги выбирают из электрокорунда марки Э на керамической связке, зернистостью 36–46, твёрдостью СН. Режимы шлифования назначают следующие: скорость вращения круга 25–30 м/с, подача круга 5–10 мм/об, скорость вращения детали 10–20 м/мин, подача детали 0,015–0,03 мм/дв.х. Затем производят окончательный контроль, и в случае, если на поверхности детали с напылением есть трещины, отслоения, риски, чернота, не выдержаны чистовые размеры, то деталь возвращают на исправление дефекта (не более 1 раза), при этом область напыления должна быть увеличена на 10–15 мм по периметру.

Основные достоинства метода состоят в следующем:

- высокая производительность процесса – от 2–8 кг/ч для плазмотронов мощностью 20–60 кВт до 50–80 кг/ч при более мощных распылителях (150–200 кВт);
- универсальность по распыляемому материалу (проволока, порошок с различной температурой плавления, порошковая проволока и шнуры);
- большое число параметров, что обеспечивает гибкое регулирование процесса напыления;
- регулирование в широких пределах качества напыленных покрытий, в том числе получение особо качественных покрытий при ведении процесса с общей защитой;
- высокие значения коэффициента использования материалов (КИМ) – 0,7–0,85 при напылении проволочных материалов, 0,2–0,8 – порошковых;
- возможность комплексной механизации и автоматизации процесса;

– доступность метода, достаточная экономичность и невысокая стоимость простейшего оборудования.

Недостатки метода:

– невысокие значения коэффициента использования энергии: при проволочном напылении – 0,02–0,18, при порошковом – 0,001–0,02;

– наличие пористости и других видов несплошностей от 2 до 15 %;

– сравнительно невысокая адгезионная и когезионная прочность покрытия;

– высокий уровень шума при открытом ведении процесса (60–120 дБ).

По мере совершенствования метода плазменного напыления число недостатков сокращается. Например, перспективны разработки напыления со сверхзвуковым истечением плазменной струи, что дает возможность формировать покрытия из частиц без расплавления, находящихся в вязкопластическом состоянии.

Кроме принципиальных схем однодугового плазменного напыления разработаны двухструйные схемы плазменного напыления, с трехфазными плазмотронами и двухструйные с вращающимся анодом и подачей порошка в радиальном направлении в различные участки плазменного распылителя (рис. 2.9, [16]). У плазменного напыления с использованием двухдуговых или трехфазных плазмотронов есть значительные перспективы.



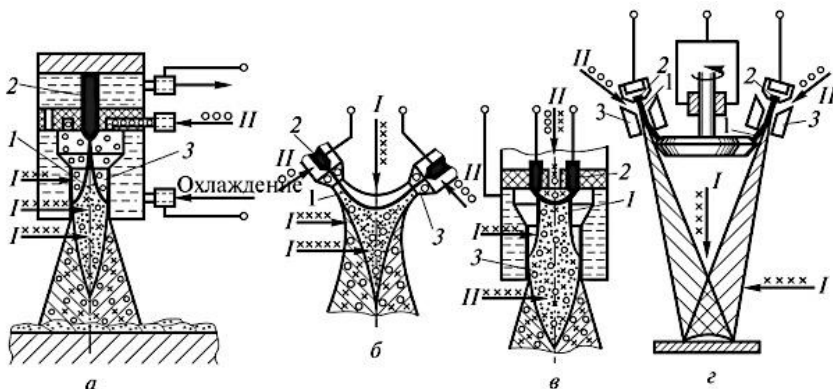


Рис. 2.9 – Схемы плазменного напыления [16]:

*а* – однодуговые; *б* – двухструйные; *в* – с трехфазными плазмотронами; *г* – двухструйные с вращающимся анодом; *I* – подача распыляемого материала; *II* – подача плазмообразующего газа

Большие преимущества сулит применение разработки находящихся в стадии высокочастотных плазмогенераторов (ВЧ-плазмогенераторов, рис. 2.10) с высокочастотным индукционным нагревом плазмообразующего газа. В этих случаях получают плазму, не загрязненную материалами электродов, а также существенно упрощается осевая подача распыляемого материала, которая в сравнении с радиальной оказывается наиболее эффективной, т.е. осевая подача распыляемого материала становится еще и предпочтительной. Введение распыляемого порошка в плазменную струю производится ниже среза сопла (на срез сопла) или непосредственно в сопло. Наиболее эффективны подачи доанодная и в столб дуги – в сопло выше расположения анодного (или катодного) пятна. Известен ряд способов осевой подачи порошка (рис. 2.9, б–г). Несмотря на очевидные достоинства осевой подачи, она пока не получила широкого практического применения.

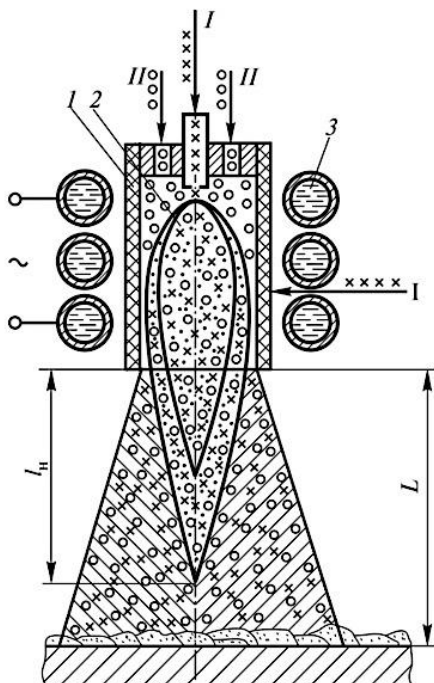


Рис. 2.10 – Схемы плазменного напыления с высокочастотным индукционным нагревом газа [16]:

- 1 – сопло плазмотрона; 2 – ядро плазменной струи;
- 3 – индикатор; I – подача распыляемого материала;
- II – подача плазмообразующего газа

Плазменное напыление с распылением проволоки ведётся также ещё двумя инновационными способами – с использованием нейтральной проволоки и проволоки-анода (рис. 2.11).

При ведении процесса напыления нейтральной проволокой большое влияние на дисперсность распыленных частиц оказывает заглубление проволоки в плазменной струе при подаче её на срез сопла (рис. 2.12, [16]).

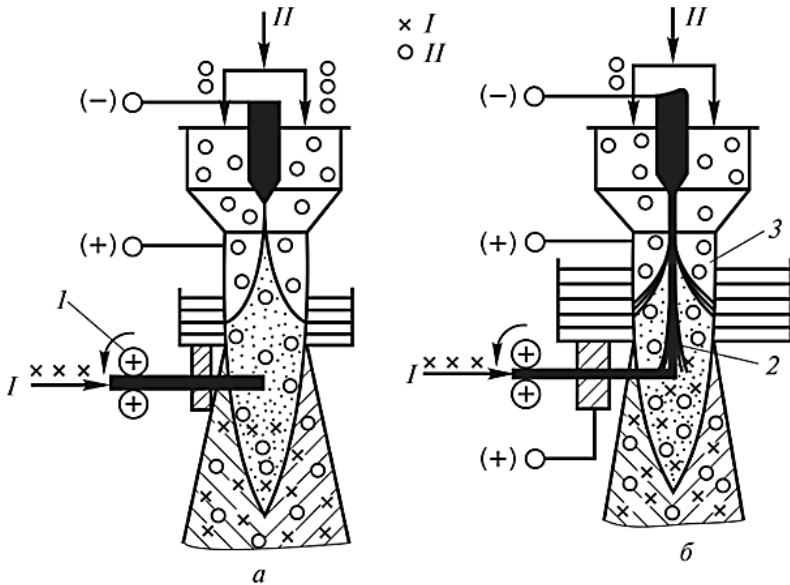


Рис. 2.11 – Схемы плазменного напыления расплавлением проволоки [16]:

*а* – нейтральная проволока; *б* – проволока-анод; *1* – механизм подачи проволоки; *2* – основная дуга; *3* – вспомогательная дуга; *I* – подача проволоки; *II* – подача плазмообразующего газа

При малых заглублениях образуются крупные, слабо диспергированные капли. С ростом скорости подачи проволоки заглубления увеличиваются и формируется поток более дисперсных частиц. Плазменное распыление нейтральной проволокой рекомендуется вести с максимальной скоростью подачи при заданном режиме работы распылителя. Оптимальные скорости подачи проволоки при плазменном напылении составляют: нейтральной от 10 до 25 мм/с, а проволоки-анода от 30 до 70 мм/с. Для повышения производительности может быть использован непосредственный подогрев проволоки.

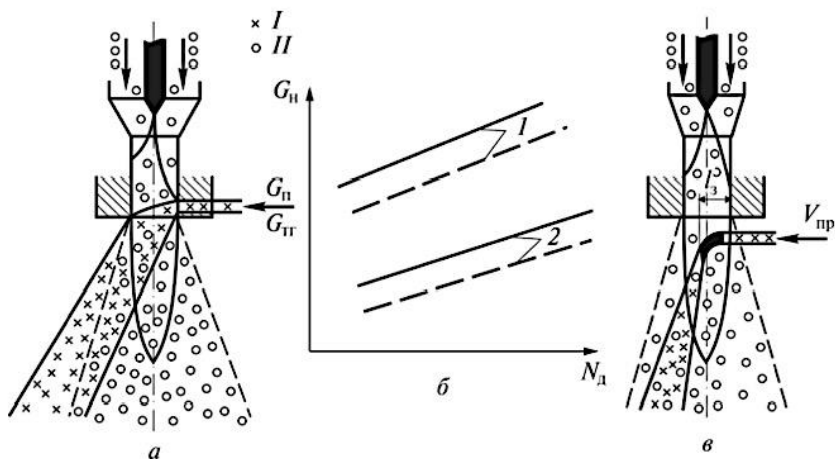


Рис. 2.12 – Влияние условий подачи порошка и проволоки на эффективность напыления [16]:

*a* – смещение потока частиц; *б* – зависимость производительности  $G_{II}$  от мощности дуги  $N_d$ ; *в* – влияние заглубления проволоки в плазменной струе на смещение потока частиц; 1 – для металлов; 2 – для оксидов; штриховые кривые – без отбора транспортирующего газа  $Stg$ , сплошные – с отбором

Аналогичные закономерности наблюдаются при распылении проволоки двухструйным плазмотроном (см. рис. 2.9, б). При небольших скоростях осевой подачи образуются крупные капли, а газодинамическое воздействие потоков мало. При оптимальных скоростях подачи происходит высокая степень распыления с узким интервалом частиц. Высокие скорости приводят к появлению нерасплавленного стержня.

Внешнее условие качественного плазменного напыления, которое характеризуется параметром дистанции  $L$ , составляет в зависимости от режима работы плазмотрона оптимальные значения 50–300 мм. Малые дистанции напыления, близкие к длине начального участка плазменной струи, не всегда обеспечивают прогрев порошковых частиц и их необходи-

мую скорость. Вместе с тем при таких дистанциях возникает опасность недопустимого нагрева напыляемого изделия. С увеличением дистанции на основном участке струи резко падает ее температура и скорость и соответственно снижаются температура и скорость напыляемых частиц.

Наибольшие дистанции напыления наблюдаются при ведении процесса с использованием ламинарной плазмы или при низком вакууме, а также с увеличением мощности дуги и изменении состава газа. Вблизи поверхности образования покрытия газовая фаза содержит значительную долю воздуха.

Для плазменного напыления используют различные газы и их смеси. Плазмообразующие газы разделяют на следующие группы:

1. Инертные газы и их смеси (Ar, He, Ar + He). В основном используют аргон, значительно реже гелий. Одноатомные инертные газы обеспечивают высокую температуру на срезе сопла плазменного распылителя при сравнительно невысоких значениях энтальпии. Для повышения температуры и энтальпии плазменных струй применяют аргоно-гелиевые смеси в широком диапазоне концентраций. Для плазменного напыления используют стандартный аргон высшего, первого и второго сортов с содержанием аргона соответственно 99,99 %; 99,98 %; 99,95 % (объёмн.). К примесям относятся кислород, азот и влага. Газообразный чистый гелий поставляется по техническим условиям; содержание азота, водорода и влаги в гелии высокой чистоты 0,02 % (объёмн.), в техническом – до 0,2 % (объёмн.).

2. Активные газы и их смеси ( $N_2$ ,  $NH_3$ , воздух и др.). Наиболее часто применяют азот или азот с добавками водорода, аммиака, горючих газов. Иногда в качестве плазмообразующего газа используют воздух. У активных газов и их смесей более высокие энтальпии и сравнительно невысокие температуры. При больших добавках водорода к азоту (20 % (объёмн.) и более) или использовании аммиака наблюдается интенсивная эрозия сопла. Для получения плазменных струй с высокой тепловой мощностью в качестве добавки целесообразно использовать горючие газы – ацетилен, метан, пропан, чтобы получить дополнительное тепловыделение, обусловленное сгоранием горючих газов за счет кислорода воздуха. Наряду с этим такие добавки позволяют регулировать окислительно-восстановительный потенциал струи по отношению к распыляемому материалу. Для напыления покрытий применяют в основном стандартный технический азот, выпускаемый чистотой 98,5 % (объёмн.) или более высокой чистоты 99,5 % (объёмн.). Примесями в азоте являются кислород, влага и др. Промышленность выпускает стандартный водород марок А, Б, В, Г; наиболее чистый водород марки А, получаемый электролизом воды, – 98,9 % (объёмн.) (примеси: кислород, влага и др.). Регламентированы стандартами и другие газы, применяемые самостоятельно или в качестве добавок.

3. Инертные газы в смеси с активными ( $At + H_2$ ,  $Ar + N_2$  и др.). Для повышения энтальпии аргоновых плазменных струй к основному газу часто добавляют азот в количестве 10–15 % (объёмн.) или водород (5–20 % (объёмн.)); можно применять и другие добавки, например, аммиак, горючие газы и др.

Наиболее важные теплофизические свойства газов, применяемых для плазменного напыления, приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

**Физические свойства плазмообразующих газов**

Газ	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Энтальпия, Дж/моль	Теплопроводность, 10 <sup>3</sup> Вт/(м <sup>2</sup> ·г)	Теплоёмкость, Дж/(моль·г)
Ar	1,784	155,9	17,7	0,522
O <sub>2</sub>	1,429	272,7	26,8	0,92
H <sub>2</sub>	0,0899	8522	183	28,85
1МН <sub>3</sub>	0,771	2309	24,7	2,158
Воздух	1,2928	300,3	26,2	1,007
He	0,1785	1568,0	151	–

Наиболее общими требованиями к плазмообразующим газам являются высокие значения теплообменных критериев, пассивность к элементам плазменного распылителя, невысокая стоимость и дефицитность. На теплофизические характеристики плазменной струи и условия теплообмена при порошковом напылении большое влияние оказывает род газа. Несмотря на высокую температуру, аргоновая струя слабо разогревает порошковые частицы из-за малых значений критерия Био  $Bi$  и малой длины высокотемпературной части плазменной струи. Более существенный прогрев напыляемых частиц достигается при использовании азота и особенно водородосодержащих газов. Добавки водорода к аргону, азоту или применение аммиака позволяют получать плазменную струю с высокой теплопроводностью. В этих условиях интенсифицируется теплообмен между порошковыми частицами и плазмой. Кроме того, участок нагрева водородосодержащих струй достаточно протяженный, вследствие чего увеличивается время нагрева напыляемых частиц и соответственно их энтальпия.

Для плазменного напыления применяют порошок, диаметр частиц которого от 10 до 200 мкм. С увеличением диаметра частиц затрудняется их нагрев до температуры, необходимой для формирования покрытия, и резко снижается эффективность процесса. Особенно сложно прогреваются крупные частицы тугоплавких материалов, имеющих низкую плотность и теплопроводность, например, оксидов циркония и магния, карбида титана и др. Для этого требуются дуга высокой мощности и высокоэнтальпийные газы.

К параметрам, характеризующим ввод порошка в плазменный распылитель, относятся:

- массовый расход порошка, составляющий 0,25–2 г/с. Если в плазменную струю подавать больше порошка, может произойти ее захлаживание и соответственно снижение показателей эффективности процесса;

- скорость частиц порошка в транспортирующем канале. При определенной длине порошкового канала скорости частиц к скорости транспортирующего газа близки и составляют 2–4,5 м/с. Эта скорость определяет глубину проникновения частиц в плазменную струю. Для подачи порошка обычно используются газы, аналогичные плазмообразующим, но могут быть использованы и другие газы с различными физико-химическими свойствами.

Расход газа на подачу порошка составляет около 10 % расхода плазмообразующего газа. Увеличение расхода транспортирующего газа, следовательно, его скорости облегчает и стабилизирует подачу порошка. Вместе с тем наблюдается смещение потока напыляемых частиц относительно плазмен-



ной струи. При этом падают температура и скорость частиц. На условия ввода порошка оказывают влияние ряд конструктивных параметров распылителя – место ввода, число вводов, их геометрия и размеры, угол ввода и др. На степень нагрева порошка в плазменной струе влияет и его начальная температура. В практике напыления иногда осуществляют предварительный подогрев порошка.

Производительность напыления значительно возрастает, если использовать отбор транспортирующего газа на входе в плазменный распылитель.

В проволочных (стержневых) способах плазменного напыления применяют проволоку диаметром 0,8–2,5 мм. Увеличение диаметра проволоки приводит к возрастанию среднего диаметра распыляемых частиц.

Плазменное напыление без защиты (рис. 2.9–2.11) ведется на воздухе без изоляции плазменной струи, потока напыляемых частиц и пятна напыления. При этом создаются условия для попадания воздуха в зону протекания процесса и появляется возможность окисления распыляемого материала, а также насыщение его азотом. Даже применение инертных плазмообразующих газов не обеспечивает защиту процесса от взаимодействия с воздухом.

*При плазменном напылении с местной защитой* (рис. 2.13) применяют местные камеры или кольцевую газовую защиту с дополнительными сопловыми устройствами. Достаточно надежен способ защиты при использовании насадок на сопловую часть распылителя. В насадке происходят нагрев и ускорение напыляемых частиц плазменной струей при их пол-

ной изоляции от воздуха. На выходе плазменная струя отбирается посредством отсоса. В этом случае поток напыляемых частиц и пятно напыления изолируются кольцевым газовым потоком, создаваемым дополнительным сопловым устройством. Способ позволяет также устранять или регулировать термосиловое воздействие плазменной струи на поверхность напыления. При ведении процесса с регулируемым термосиловым воздействием струи удастся устранять перегрев напыляемых изделий.

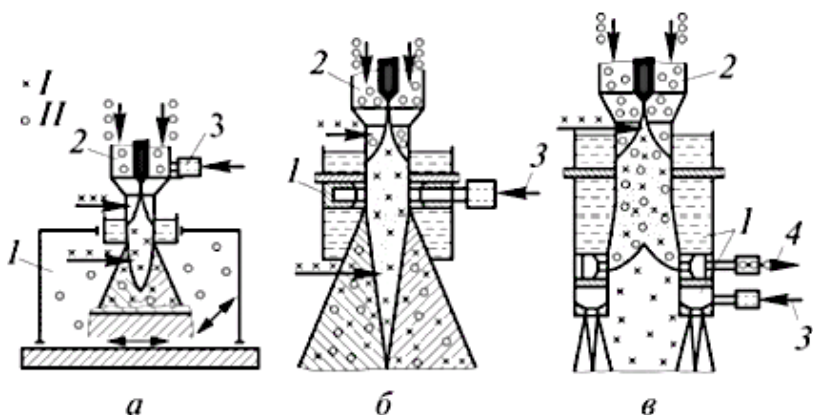


Рис. 2.13 – Схемы плазменного с местной защитой [16]:

*а* – местная камера; *б* – струйная защита из сопла; *в* – струйная кольцевая защита из насадки; *1* – общая камера, сопло, насадка; *2* – плазменный распылитель; *3* – подача защитного газа; *4* – отсос плазменной струи; *5* – вакуумирование камеры; *I* – подача распыляемого материала; *II* – подача плазмообразующего газа

Для плазменного напыления характерны и такие специфические параметры, как расход защитного газа при ведении процесса с местной защитой; давление и температура газа в камере. Особенно большое влияние на эффективность процесса оказывает снижение давления в камере. При этом суще-

ственно меняются теплофизические свойства струи, характер ее истечения, температура и скорость напыляемых частиц. Так, угол расхождения аргонной струи снижается с 16–17 градусов при нормальном давлении до 7–9 градусов при  $3,3 \cdot 10^3$  Па; осевая скорость плазменной струи на расстоянии 200 мм возрастает примерно в 4 раза; скорость напыляемых частиц увеличивается в 2–5 раз, достигая максимума при давлении в камере  $(5,3–10,6) \cdot 10^3$  Па. Во всех вариантах напыления с уменьшением давления в камере  $K_m$  снижается незначительно. Это связано, по-видимому, с удлинением высокотемпературной части плазменной струи.

*Плазменное напыление с общей защитой в камере* (рис. 2.14) применяется для напыления покрытий особенно ответственного назначения. В этом случае процесс напыления полностью изолирован от воздуха. Атмосфера в камере формируется из плазмообразующего газа. В настоящее время используют два способа напыления с общей защитой:

- при нормальном давлении газа в камере (небольшое избыточное давление);
- при пониженном давлении  $(0,133–2,66) \cdot 10^3$  Па.

Способ при пониженном давлении называют *плазменным напылением в динамическом вакууме*. Его применение обеспечивает получение покрытий наиболее высокого качества. В этом способе реализуются: более высокая чистота атмосферы по активным газам, большие скорости напыляемых частиц, возможность термической активации поверхности напыления газовыми разрядами.

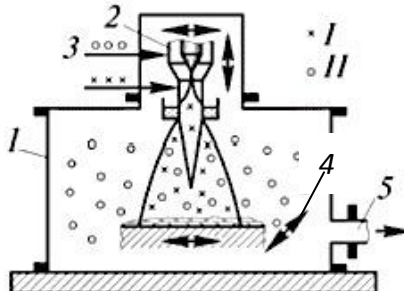


Рис. 2.14 – Схема плазменного с общей защитой в камере [16]:  
 1 – общая защитная камера; 2 – плазменный распылитель; 3 – подача защитного газа; 4 – вакуумирование камеры; I – подача распыляемого материала; II – подача плазмообразующего газа

В стадии разработки находится способ напыления в камере при повышенном и высоком давлении. В стадии разработки находится способ напыления в камере при повышенном и высоком давлении, при напылении в которой плазмообразующий газ сбрасывается в атмосферу, либо поступает на регенерацию, и процесс ведется по замкнутому циклу, что экономически оправдывается в ряде случаев.

Способы плазменного напыления в камере перспективны, т.к. позволяют получать покрытия высокого качества, их использование резко улучшает условия труда и не нарушает экологию. Параметры процесса должны надёжно обеспечивать регулирование термодинамических свойств плазменной струи в широких пределах.

Энтальпия, температура и скорость плазменной струи ответственны за температуру и скорость напыляемых частиц и, соответственно, за качество покрытий. Энтальпия, температура и скорость плазменных струй зависят от многих парамет-

ров, определяя условия нагрева распыляемого материала и ускорения частиц.

Плазменное напыление характеризуется большим числом параметров, в т.ч. конструктивными параметрами плазменного распылителя (рис. 2.15, [16]). Так, длина сопла влияет на среднемассовую температуру  $T_{пс}$  и энтальпию плазменной струи на срезе сопла, а равный 3–8 мм диаметр сопла  $d_c$  плазменного распылителя основное влияние оказывает на скорость истечения плазменной струи, на скорость и температуру напыляемых частиц (рис. 2.15, б).

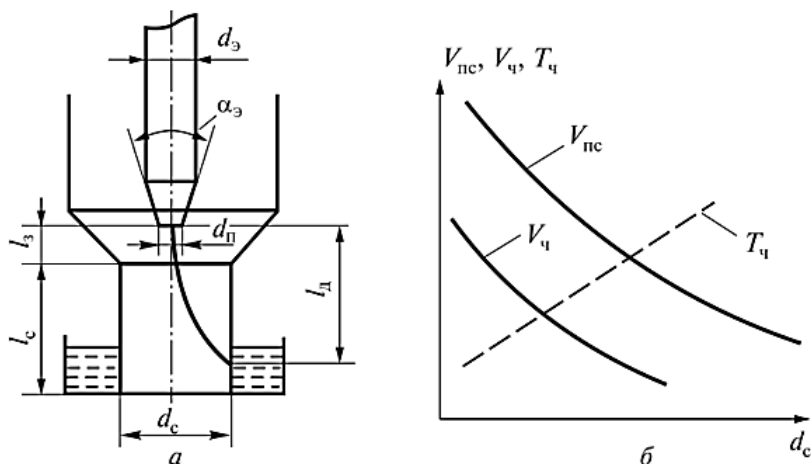


Рис. 2.15 – Характеристики плазменного распылителя [16]:

*a* – конструктивные параметры сопловой части; *б* – влияние  $d_c$  на скорость плазменной струи  $V_{пс}$ , температуру  $T_ч$  и скорость частиц

Параметры профилирования сопла чаще всего связаны с увеличением скорости плазменной струи. Применение сопел типа Лавалья позволяет получить сверхзвуковое истечение плазменной струи.

Параметры потока частиц при плазменном напылении характеризуются следующими величинами:

- температура напыляемых частиц в большинстве случаев близка к температуре плавления или превышает её. Повышение температуры и, следовательно, энтальпии обуславливает более высокие контактные температуры на поверхности напыления, из-за чего образуются прочные адгезионные и когезионные связи. При порошковом плазменном напылении покрытия формируются как из нерасплавленных, так и расплавленных частиц с различной долей их участия. Предпочтение следует отдавать формированию покрытий из вязкопластичных нерасплавленных высокоскоростных частиц;

- скорость напыляемых частиц находится в широких пределах (100–1000 м/с) и при формировании покрытий из расплавленных частиц не должна превышать 200–300 м/с, особенно это относится к перегретым частицам;

- распределение температуры и скорости частиц по пятну напыления неравномерно. При плазменном напылении в отличие от других методов газотермического напыления отмечаются особенно большие неравномерности распределения температуры и скорости частиц по пятну напыления. У периферийных частиц значительно меньше скорость и температура. Поэтому стремятся вести процесс компактными потоками с малым углом расхождения; иногда прибегают к отсечке периферийных частиц;

- взаимодействие напыляемых частиц с газовой фазой полностью исключается при напылении нейтральными к газам материалами, например, многими оксидами, или при исполь-

зовании инертных газов при общей защите процесса. Высокие температуры нагрева частиц облегчают процесс взаимодействия;

– испарение, сублимация и диссоциация зависят от физико-химических свойств распыляемого материала. При плазменном напылении создаются условия, благоприятные для их активного протекания;

– плотность потока частиц по пятну напыления. Интегральная плотность по пятну напыления составляет  $10^3-1,0$  (Р-частица  $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ). Ближе к периферии пятна плотность резко снижается примерно на порядок. При таких плотностях потока взаимное влияние частиц маловероятно. Плазменная струя слабо загружена напыляемыми частицами. Их средняя объемная доля в общем потоке составляет тысячные (и менее) доли процента  $(0,3-7,0) \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$ .

#### 2.4. Электродуговой процесс напыления покрытий

Сущность электродугового процесса (ЭДП) напыления покрытий (электродуговой металлизации) заключается в непрерывной подаче металлической проволоки, её расплавлении электрической дугой, диспергировании расплавленного металла в жидкие частицы и их нанесении высокоскоростной газовой струей на заранее подготовленную поверхность подвергаемой реновации детали. На рисунке 2.16 приведена схема процесса электродуговой металлизации [17].

Две проволоки 4, предназначенные для расплавления, непрерывно подаются при помощи роликов подающего механизма 2 в направляющие наконечники, расположенные в кор-

пусе металлатора. Концы проволок, выходя из наконечников, пересекаются и расплавляются в электрической дуге 5. Струя сжатого воздуха 3 под давлением 0,4–0,7 МПа выходит из сопла и распыляет металл на частицы, размеры которых в зависимости от режима металлизации и свойств распыляемого металла могут колебаться в диапазоне 10–70 мкм. Частицы, продвигаясь в струе воздуха со скоростью 75–200 м/с, попадают на поверхность основного металла, образуя слой покрытия 6 толщиной до 15 мм и более.

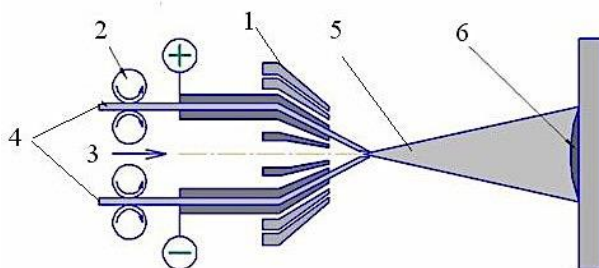


Рис. 2.16 – Схема процесса электродуговой металлизации [17]:

- 1 – корпус металлатора; 2 – механизм подачи проволоки;
- 3 – канал подачи воздуха; 4 – электродные проволоки;
- 5 – электрическая дуга с распрыснутыми частицами проволок;
- 6 – напыленное покрытие

Метод ЭДП напыления покрытий применяют для восстановления таких деталей, как коленчатые валы двигателей, тормозные барабаны, тормозные диски, диски сцеплений, головки блока цилиндров, шатуны двигателей, гильзы цилиндров, валы роторов и стартеров электродвигателей, блоки цилиндров и др.

Расплавленные частицы, попадая на покрываемую поверхность, сцепляются с ней и образуют сплошное покрытие, при этом толщина слоя регулируется числом проходов метал-



лизатора и скоростью его перемещения относительно металлизуемой поверхности.

Конструкция электродугового металлизатора предусматривает специальные направляющие, через которые непрерывно осуществляется подача двух расплаемых проволок. Между концами этих проволок возбуждается электрическая дуга. В центральной части металлизатора имеется сопло, через которое подается сжатый воздух. Струя сжатого воздуха отрывает с проволок-электродов частицы расплавленного металла и уносит их к напыляемой поверхности.

Электродуговой металлизатор может работать и на постоянном, и на переменном токе. При использовании переменного тока дуга горит неустойчиво, а при постоянном токе – устойчиво, напылённый материал имеет мелкозернистую структуру, производительность процесса достаточно высокая, поэтому для электродуговой металлизации поверхностей используют источники постоянного тока. Для работы металлизатора обычно применяют проволоку  $\varnothing 0,8\text{--}2$  мм.

Преимуществом способа электродуговой металлизации является высокая производительность процесса и возможность значительного сокращения затрат времени на напыление. Например, при силе тока до 700 А можно напылять стальное покрытие с производительностью 30–35 кг/ч, что превышает в несколько раз производительность газопламенного напыления. По сравнению с газопламенным напылением металлизация позволяет получать более прочные покрытия с высокой степенью адгезии и экономичность в эксплуатации при

значительно более высокой производительности (табл. 2.6, [18]).

Таблица 2.6

**Сравнительная характеристика методов газотермического напыления**

Электродуговая металлизация	Газопламенное напыление	Плазменное напыление
<i>Потребляемая мощность, кВт</i>		
16 – 20	0,3	40—50
<i>Потребляемые газы</i>		
сжатый воздух	ацетилен (пропан), кислород	аргон, азот
<i>Расход потребляемых газов, л/мин</i>		
воздуха, 2000—2500	ацетилена, л/мин 10—30	аргона 30—70
	кислорода 13—40	азота 5—10
<i>Производительность, кг/час</i>		
12 – 45	3—10	2—5
<i>Возможности</i>		
Применяются стандартные проволоки практически любого химического состава; Высокая производительность напыления; В металле покрытия образуются нитриды, увеличивающие его твердость; Простота в обслуживании; Экономичность при эксплуатации.	Высокая мобильность (возможность использования в полевых условиях); Применяется для напыления проволок, шнуров и порошков; Применяется для напыления пластмасс; Несложное оборудование.	Нанесение покрытия из тугоплавких оксидов, карбидов, нитридов, боридов, композиционных материалов; Распыление проволочных и порошковых материалов; Не происходит окисления поверхности детали и распыляемого материала.

При использовании в качестве электродов проволок из двух различных металлов можно получить покрытие из их сплава. При напылении покрытия распылением двух электродов из разнородных материалов желательно использовать такие электродовые металлизаторы, которые бы позволяли

производить отдельную регулировку скорости подачи каждого электрода.

Недостатком рассматриваемого метода является перегрев и окисление напыляемого материала при малых скоростях подачи распыляемой проволоки. Кроме того, большое количество теплоты, выделяющейся при горении дуги, приводит к значительному выгоранию легирующих элементов, входящих в напыляемый сплав. Это необходимо иметь в виду при разработке технологии нанесения покрытий и применять для напыления проволоку, содержащую повышенное количество легирующих элементов.

Металлизатор обычно состоит из следующих основных частей: корпуса, привода механизма подачи проволоки, распылительной головки, шлангов защитных для проволоки и пульта управления. Например, электродуговой металлизатор ЭДМ-5У (рис. 2.17, [17]) предназначен для нанесения металлических покрытий со сверхзвуковым истечением воздуха на специально подготовленную поверхность. Асинхронный двигатель мощностью 0,25 кВт позволяет работать с проволоками диаметром до 3,5 мм. Авторы этой конструкции (ООО НПФ «ТОМ») разработали специальное сверхзвуковое воздушное сопло (скорость выхода воздуха до 500 м/с), позволяющее как значительно увеличить скорость полета частиц расплавленного металла (повысить адгезию), так и уменьшить угол распыления, что приводит к увеличению коэффициента использования проволоки. Пульт управления металлизатором оснащен частотным преобразователем для плавного регулирования

режимов напыления и соединения металлизатора со сварочным источником питания.

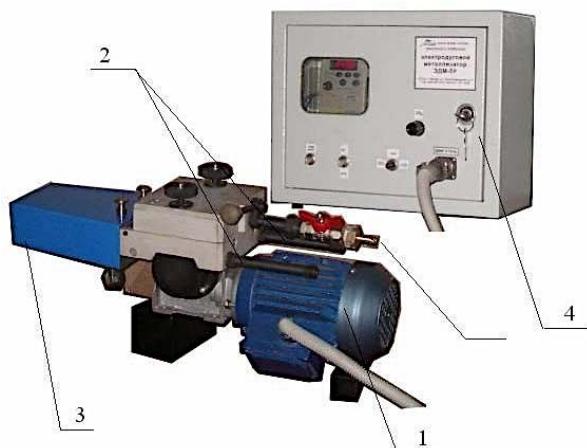


Рис. 2.17 – Электродуговой металлизатор ЭДМ-5У [17]:

1 – электродвигатель; 2 – каналы подачи проволоки;  
3 – сопло; 4 – блок управления; 5 – канал подачи воздуха

Важным фактором при напылении является правильная регулировка тока, позволяющая уравновесить скорости подачи проволоки со скоростью их расплавления и таким образом обеспечить постоянство длины дуги. При напылении расстояние от сопла металлизатора до покрываемой поверхности обычно составляет 100–200 мм.

Кроме металлизатора ЭДМ-5У разработан и используется для нанесения коррозионностойких покрытий, восстановления и упрочнения поверхностей изделий серийно выпускаемый комплект оборудования для электродуговой металлзации КДМ-2, в который входят два электрометаллизационных аппарата ЭМ-14М, специализированный тиристорный источник питания ТИМЕЗ-500 с пультом управления и блоком

кассет. Характеристики комплекта, а также наиболее широко используемых стационарных электродуговых, металлаторов ЭМ-12 и ЭМ-1,5 приведены в табл. 2.7 [19].

Таблица 2.7

**Техническая характеристика оборудования  
для электродугового напыления**

Параметры оборудования	Марка оборудования		
	КДМ-2	ЭМ-12	ЭМ-15
Производительность при напылении металла, кг/ч:			
алюминия	12,5	45	65
цинха	32,0	14	25
стали	10	45	—
Диаметр распыляемой проволоки, мм	1,5—2	1,5—2,5	2—3
Скорость подачи проволоки, м/мин	2—12	3,8—14,2	1—14
Наибольший расход сжатого воздуха, м	90	150	160
Рабочее давление сжатого воздуха, МПа	0,5—0,6	0,5—0,6	0,5—0,6
Рабочий ток, А	400	500	800
Напряжение, В			
дуги (рабочее)	17—44	17—35	17—35
рабочее питающей сети	380	380	380
Потребляемая мощность, кВт	25	16	25
Масса, кг	470	23,4	46,5

По относительной стоимости покрытия, получаемые наиболее интенсивно в развивающейся группе методов газотермического напыления (далее ГТН) среди технологий ресурсосбережения электродуговой металлизацией (ЭДМ), в 3–10 раз дешевле формируемых другими методами ГТН [20].

Сущность способа ЭДМ включает в себя обязательную составную часть процесса – одновременное диспергирование напыляемого материала. В отличие от ввода в зону нагрева порошка с заданными размерами частиц, в случае с ЭДМ получают их гранулометрический состав в широком диапазоне распределения по диаметрам. К характерным особенностям

способа ЭДМ, по сравнению с другими способами, в первую очередь следует учесть [21]:

- холодную газовую (в большинстве случаев – воздушную) струю;

- форму пылегазовой струи ЭДМ, представляющую собой совокупность двух симметричных струй, образующих на подложке общее эллиптическое пятно напыления;

- эффективный КПД распылителя при ЭДМ имеет наиболее высокое значение из всех способов ГТН и составляет 0,7–0,9.

Использование источников постоянного тока позволило стабилизировать дуговой разряд, и с этого времени стало правомерным называть процесс «электродуговая металлизация». Таким образом, давая определение стабильному процессу ЭДМ, следует указать на отсутствие разрывов цепи и коротких замыканий.

Оси электродов электродугового металлизатора скрещиваются под углом. Постоянное напряжение на дуге составляет 18–45 В. Установлено, что с уменьшением угла устойчивость процесса электродуговой металлизации повышается. В объяснении механизма устойчивого горения дуги между плавящимися электродами (анодом и катодом) при ЭДМ предпочтение было отдано известному для сварочных дуг механизму «саморегулирования дуги» [20]. Смысл его сводится к наблюдаемому равенству скоростей подачи и плавления электродов, т.е. при возникновении возмущений по скорости их подачи тепловой источник (электрическая дуга) мгновенно вносит коррективы в свои параметры (ток и напряжение), что-

бы увеличить или уменьшить скорость плавления электродов. Интенсивность процесса саморегулирования связана с формой статической вольтамперной характеристики источника питания электрической дуги. Очевидно, чем больше скорость подачи электродов, тем большая интенсивность саморегулирования требуется для обеспечения стабильного процесса.

Конструкция сопловой системы с токоподводом и направляющими для вылетов электродов должна удовлетворять некоторым требованиям:

1. Для устойчивой работы распылительной головки необходимо обеспечить точность пересечения осей в точке скрещивания с отклонением не более, чем на  $1/4$  диаметра применяемых электродов. Это достигается уменьшением длины вылета из токоподводов.

2. Для улучшения саморегулирования дуги следует стремиться к уменьшению угла скрещивания электродов.

3. Для максимального использования энергии струи желательно располагать точку скрещивания электродов в зоне действия первого скачка уплотнения, находящегося на расстоянии  $0,5D$  от среза сопла. В применяемых на практике распылительных головках аппаратов ЭДМ используются два вида сопловых устройств (рис. 2.18, [22–23]).

Сопловая система (рис. 2.18, *а*) конструктивно проще, удобнее в эксплуатации и позволяет использовать профилированные сопла. Однако сопло с острой кромкой (рис. 2.18, *б*) облегчает достижение вышеизложенных требований и защищает при работе конструктивные элементы распылительной головки от внешнего воздействия.

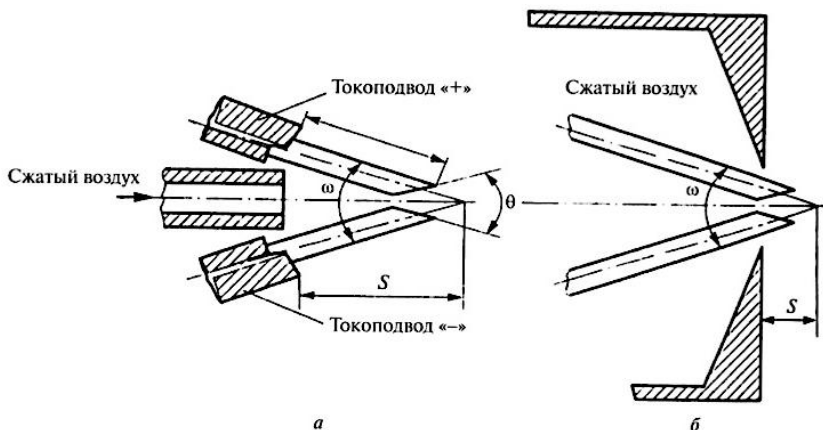


Рис. 2.18 – Сопловые устройства распылителей ЭДМ [22]:  
а – с воздушным соплом; б – с острой кромкой

В современных аппаратах ЭДМ используются сопловые устройства с острой кромкой, причем сопло выполняется из керамики, т.к. оно работает в зоне высоких температур.

Общей характерной особенностью металлизационной струи, по сравнению со струями других способов ГТН, является факт ее разрезания плоскостью скрещивания электродов до половины. На горизонтальной проекции сечения металлизационной струи имеем одну фигуру (рис. 2.19, а), а на вертикальной проекции получается другая фигура (рис. 2.19, б). Естественно, что максимальный шаг напыления равнотолщинного покрытия в первом случае будет больше, а толщина покрытия меньше, чем во втором случае при одной и той же скорости относительного перемещения распылителя. Этот факт можно использовать при механизированных способах напыления больших поверхностей.



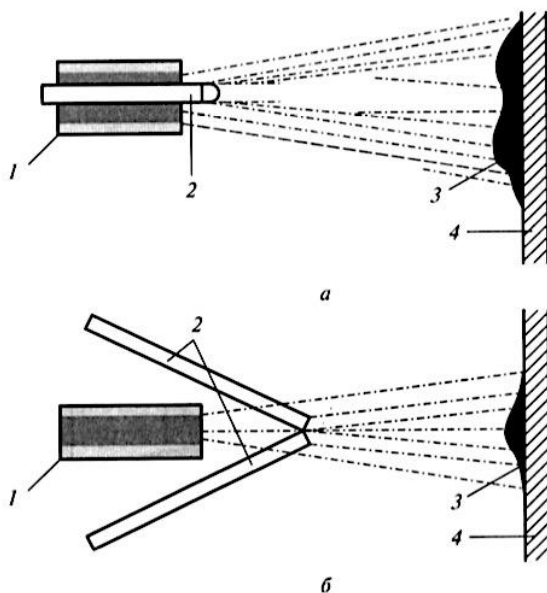


Рис. 2.19 – Схема формирования сечения слоя напыляемого покрытия:

*а* – горизонтальная проекция; *б* – вертикальная проекция;  
 1 – сопло; 2 – электрод; 3 – сечение слоя; 4 – подложка

Нагрев поверхностного слоя коленчатого вала при ЭДМ не превышает 100–120 °С. Процесс ЭДМ высокопроизводителен. Важным преимуществом ЭДМ является, в отличие от наплавки, возможность неоднократного ремонта.

Восстановление деталей электродуговым напылением включает подготовку поверхности к нанесению покрытия, непосредственно напыление и последующую механическую обработку. Напыление как бы состоит из трех процессов: перевода электродной проволоки в жидкую фазу, распыление расплава струей воздуха и формирование покрытия. Процесс плавления металла электродной проволоки характеризуется

высокой температурой горения электрической дуги, цикличностью и скоротечностью явлений, протекающих в зоне плавления.

При плавлении проволоки в процессе электродугового напыления происходят следующие циклы явлений:

- 1) горение дуги между электродами и плавление их;
- 2) первый разрыв электрической цепи электродов;
- 3) короткое замыкание и дальнейшее плавление электродов;
- 4) искровой разряд, зажигающий новую дугу.

Расплавление материала электродов происходит и в момент горения и короткого замыкания дуги. В моменты разрывов электрической цепи электродов плавление металла не происходит. Длительность каждого из указанных циклов составляет тысячные доли секунды. Длительность периода горения дуги при работе электродугового металлизатора на переменном токе составляет 43–49,5 % от длительности цикла всех явлений. Поэтому температура жидкого сплава при различных рассмотренных циклах различна. Наиболее высокая температура будет при горении дуги. Это благоприятно сказывается на образовании большого числа мелкодисперсных частиц металла. В то же время при коротком замыкании температура расплава будет более низкая, и распыл получается с частицами более крупными.

На структуру и свойства слоя значительное влияние оказывает скорость движения частиц, их масса и размеры, температура во время полета. Большинство этих факторов зависит от режимов электродуговой металлизации. Скорость ме-

талловоздушной струи также, как и температура частиц, изменяется от зоны плавления до восстанавливаемой (упрочняемой) поверхности. Например, скорость частиц от небольшой начальной скорости, равной 18,8 м/с, увеличивается до максимальных значений, а затем по мере удаления от источника тепла уменьшается. Ориентировочно можно считать максимальную скорость частиц распыленной стали не менее 190 м/с. Конечная скорость полета частиц на расстоянии 250 мм от сопла металлизатора составляет около 85 м/с, а время нахождения частиц в воздухе не более 0,003 с. Высокая скорость и малое время полета распыленных частиц металла позволяют им достигать поверхности детали, будучи в пластическом состоянии. Так, температура части металла по оси струи на расстоянии от сопла аппарата, равном 50 мм, составляет 1030 °С, а на удалении 200 мм – 900 °С.

Высокая конечная скорость полета частиц металла, обладающих большим запасом кинетической энергии, способствует плотному контакту частиц с микрорельефом поверхности детали и между собой. Увеличению контактной поверхности способствует пластическое состояние частиц. Некоторое влияние на снижение контактной прочности оказывает окисление восстанавливаемой (упрочняемой) поверхности, а также металлических частиц в процессе полета и нанесения их на деталь. Известно, что окислы являются более хрупкими, чем металл, и в этой связи снижают прочность нанесенного слоя. При использовании в качестве транспортирующего газа азота прочность металлизационных покрытий заметно увеличивается благодаря уменьшению содержания в них окислов. Проч-

ность и устойчивость ЭДМ-покрытия к динамическим нагрузкам низкая. К другим недостаткам следует отнести перегрев и окисление напыляемого материала и выгорание легирующих элементов присадочного металла. Например, содержание углерода в сплаве покрытия снижается на 40–60%, а кремния и марганца – на 10–15%.

Широкое внедрение ЭДМ-процесса сдерживается из-за отсутствия системных решений по предотвращению при ЭДМ интенсивного выгорания из металла легирующих элементов и уменьшению содержания оксидов в покрытии. Кроме того, у серийно выпускаемых отечественных аппаратов для металлизации – широкий факел распыла струи, в результате чего коэффициент использования материала не превышает 0,5–0,6, а плотность покрытия на периферии пятна распыла уменьшается, что ведёт к снижению адгезионно-когезионных и износостойких качеств покрытия, препятствует использованию его для восстановления высоконагруженных деталей, таких как коленчатых валов дизельных двигателей.

Несмотря на обширный объем выполненных исследований по ЭДМ, остаются до конца нерешенными проблемы – скорость и окисление диспергированного металла в гетерофазном потоке и др.

В научно-производственном предприятии «Мотор» (г. Казань) разработан электродуговой металлизатор, который включает механизм подачи проволоки, распылительную головку, пульт управления. Металлизатор имеет повышенную электрическую мощность, которая необходима для создания энергоемкой двухфазной (воздух – частицы напыляемого ма-

териала) струи. Высокую скорость, температуру и концентрацию металлизационной струи обеспечивает распылительная головка. Были апробированы различные варианты создания металлизационных струй с высокими температурно-кинетическими параметрами, в т.ч. и применением сгорания пропана в специальной камере. В результате работ и газодинамических расчетов создана распылительная головка, обеспечивающая высококонцентрированную сверхзвуковую металлизационную струю с полууглом расширения 4,5–6 градусов и использующая только сжатый воздух.

В качестве напыляемого материала используют порошковые проволоки, имеющие в своем составе хром, алюминий, марганец и другие легирующие элементы. Использование порошковых проволок позволяет в широких пределах регулировать химический и фазовый состав покрытий и, соответственно, эксплуатационные свойства покрытий.

Результаты исследований свойств покрытий в зависимости от скорости истечения воздуха из сопла приведены в табл. 2.8.

Микроструктура покрытия претерпевает значительные изменения при увеличении скорости полета частиц. При дозвуковых скоростях истечения воздуха микроструктура покрытия крупнозернистая, с большим количеством пор. Большинство частиц вытянутой, деформированной формы. По мере увеличения скорости истечения воздуха, покрытия имеют все более тонкую микроструктуру, а пористость уменьшается. Покрытие по толщине имеет равномерную структуру, переходная зона плотная. Отмечаются тонкие окисные пленки.

Таблица 2.8

### Свойства покрытий в зависимости от скорости истечения воздуха из сопла сверхзвукового ЭДМ-металлизатора

Свойства покрытия	Единица измерения	Расчетная скорость истечения воздуха из металлизатора, м/с			
		210	372	520,5	609,3
Твердость	HRC	56	46	42	39
Адгезия	МПа	32	43	59	68
Пористость	%	12,1	5,8	3,9	3,6
Содержание углерода	%	0,32	0,21	0,13	0,11

Исследованиями установлено, что покрытие, полученное при оптимальном сверхзвуковом ЭДМ-режиме напыления, имеет износостойкость не ниже, чем закаленная сталь 45. Сверхзвуковой электродуговой металлизацией восстанавливают коленчатые валы дизелей с износом до 4 мм на сторону. Себестоимость восстановления составляет 25–40 % от стоимости нового коленчатого вала.

#### 2.5. Детонационно-газовый способ напыления покрытий

Детонационное напыление (детонационно-газовый способ) по своей физической сущности является разновидностью высокотемпературного газотермического метода напыления покрытий, использующих энергию горючих газов (в основном пропан-бутана) в смеси с кислородом, а также со сжатым воздухом (азотом, аргоном). В его основе которого лежит принцип полного или частичного нагрева напыляемого материала с последующим его ускорением и переносом на напыляемую деталь с помощью продуктов детонации (рис. 2.20, [25]).

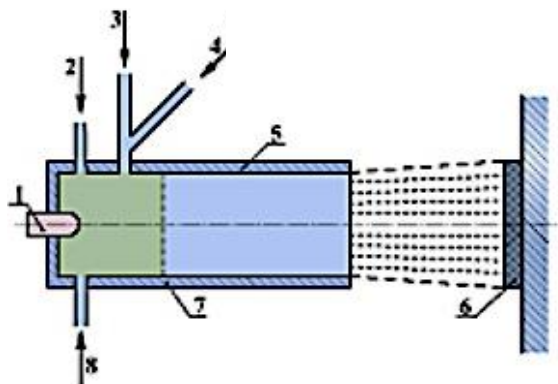


Рис. 2.20 – Схема детонационного напыления [25]:

- 1 – электрическая свеча; 2 – подача кислорода;
- 3 – продувка азотом; 4 – порошок материала покрытия;
- 5 – ствол; 6 – напылённый металл покрытия;
- 7 – взрывная камера; 8 – подача ацетилена

Детонационно-газовый метод, используя энергию взрыва газовых смесей, является циклическим процессом и обладает высокой удельной мощностью и значительным упрощением преобразования энергии в полезную работу. Благодаря высокой скорости напыляемых частиц (600–1000 м/сек.), детонационные покрытия обладают плотностью, близкой к плотности спеченного материала, и прочностью сцепления с подложкой, превышающей прочность сцепления покрытий, получаемых при других способах газотермического напыления. В итоге детонационные покрытия – это лучшие покрытия из всех известных газотермических покрытий.

В водоохлаждаемый ствол длиной 1,0–1,8 м с внутренним диаметром от 10 до 40 мм подается смесь кислорода и ацетилена вместе с порцией порошка (рис. 2.21, [25]). Взрываема́я газовая смесь воспламеняется при помощи электриче-

ского импульса, и детонационная волна перемещается по стволу, ускоряя и нагревая порошок. Частицы порошка разогреваются до плавления и направляются со скоростью 500–1000 м/с на поверхность обрабатываемой детали 5. Выносимые продуктами детонации на поверхность подложки 5 частицы соударяются с ней. Происходит микросварка и частицы порошка прочно соединяются с подвергаемой реновации деталью. Затем ствол очищается азотом и процесс повторяется. Частота повторений 4–8 циклов/сек. Серией выстрелов наращивается требуемый слой покрытия и напыляется необходимая площадь покрытия толщиной 3–15 мкм.

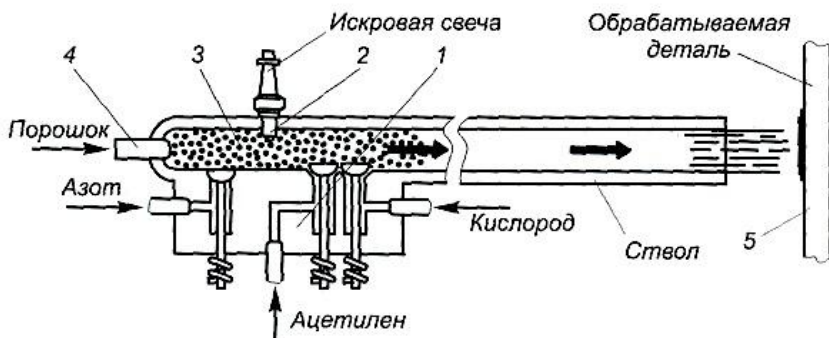


Рисунок 2.21 – Схема детонационной установки с внутренним смесеобразованием [25]:

1– механизм подачи газов; 2– искровой разрядник свеча зажигания; 3 – газовая смесь; 4 – трубка подачи напыляемого порошка; 5- напыляемая поверхность

Кроме детонационных установок с внутренним смесеобразованием разработаны их конструкции и с внешним смесеобразованием, у которых в ствол подается горючая смесь, подготовленная в наружном смесителе.



Основные достоинства метода детонационного напыления [27]:

- возможность получения покрытий из большинства порошков, плавящихся при температуре до 2800 °С без разложения;

- возможность нанесения покрытий на различные материалы (металлы — с твердостью поверхности до 60 HRC, керамику, стекло, пластмассу и др.);

- высокая адгезия покрытия (80–250 МПа);

- низкая пористость покрытия (0,5–1,0 %);

- отсутствие деформации напыляемой поверхности детали, подвергаемой реновации;

- возможность управлять химическим составом продуктов детонации (восстановительный, нейтральный, окислительный) и энергетическими характеристиками процесса за счет регулирования газового режима;

- возможность нанесения покрытий на изделия практически без ограничения их размеров при наличии средств механизации и обеспечении правил техники безопасности.

Основные недостатки метода детонационного напыления:

- высокий уровень шума в помещении, где производится детонационное напыление покрытий, достигающий 140 дБ;

- наличие продуктов сгорания смеси горючий газ – кислород с образованием вредных компонентов (СО, углеводороды, оксиды азота);

- наличие взвешенных в воздухе частиц напыляемого порошка размером 5–150 мкм с концентрацией более 150 мг/м<sup>3</sup>.

В связи с перечисленными особенностями все детонационное оборудование необходимо размещать в специальных помещениях производственного участка.

Технология детонационно-газового напыления позволяет не только восстановить рабочие поверхности деталей, но и существенно повысить эксплуатационный ресурс за счет применения износостойких материалов. Детонационно-газовый способ позволяет наносить покрытия из металлов, их сплавов, оксидов и карбидов металлов, композиционных порошков (плакированных и конгломерированных), а также механических смесей.

Существенным отличием детонационного напыления является большая концентрация частиц в момент формирования покрытия, что усиливает проявление эффектов ударного прессования, т.е. увеличение плотности уже сформированного покрытия в результате воздействия наиболее крупных непроплавленных частиц, которые взаимодействуют с покрытием. Высокие скорости частиц делают возможным при ударе выделение значительной энергии, из-за чего происходит увеличение температуры частиц и температуры в зоне контакта. Поэтому кроме термической активации существенное влияние на механизм и кинетику формирования нанесенных слоев покрытия оказывает пластическая деформация в зоне соударения частиц и подложки. Однако основной вклад в формирование покрытий при напылении вносит термическая активация.

Процесс детонационного напыления характеризуется значительным количеством технологических параметров, основные из которых следующие:

- глубина загрузки порошка, т.е. расстояние от места ввода порошка до среза ствола;
- соотношение расходов газов – горючего кислорода, азота или воздуха, т.е. состав рабочей взрывчатой смеси;
- степень заполнения ствола – отношение суммарного расхода газа за один цикл к суммарному объёму ствола и камеры смешения;
- расход азота продувки ствола;
- толщина напыляемого слоя за один цикл дистанции напыления;
- химический и гранулометрический состав и способ изготовления порошка.

От глубины загрузки зависит время пребывания частиц порошка внутри ствола, полнота их физико-химического взаимодействия с продуктами детонации. Состав смеси существенно влияет на энергетические характеристики частиц порошка и определяет химическое взаимодействие напыляемого материала с продуктами детонации. В зависимости от состава рабочей смеси происходит полное или неполное сгорание горючего газа. Оптимальной рабочей смесью может быть смесь, близкая к стехиометрической. Максимумы скорости детонации и твёрдости покрытия из оксида алюминия (в данном случае твёрдостью определяют оптимальные условия формирования покрытия) не совпадают. В то же время при нанесении покрытия из карбидов избыток углерода в газовой смеси защищает карбид от обезуглероживания.

К настоящему времени имеются отработанные модели детонационных установок АДУ-«Обь», «Днепр», «Перун-С» и др.

Значимым этапом в развитии этого направления стало создание в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО отделения РАН (г. Новосибирск) компьютеризированного детонационного комплекса нового поколения «CCDS2000» (рис. 2.22, [26]), который состоит из пушки «CCDS2000» (весом менее 20 кг), компьютеризированного блока управления, автономного блока охлаждения и вспомогательного оборудования.

Детонационный комплекс «CCDS2000» имеет модульную конструкцию, что позволяет монтировать ее как на специализированном роботе-манипуляторе (рис. 2.23, а [26]), так и на промышленном роботе (рис. 2.23, б [26]). В целом комплекс «CCDS2000» отличается:

- высокоточной многоканальной системой газопитания;
- дозированной локальной подачей порошка;
- компьютерным управлением пушкой и манипулятором;
- возможностью работы на любом газовом топливе, включая реализацию режима SuperD-Gun на бинарном топливе.

По всем параметрам комплекс «CCDS2000» соответствует лучшим современным образцам оборудования для термического напыления.



*а*



*б*



*в*

Рис. 2.22 – Детонационный комплекс «CCDS2000» [26]: пушка «CCDS2000» (*а*); блок управления (*б*); блок охлаждения (*в*)



*а*



*б*

Рис. 2.23 – Пушка «CCDS2000» на специализированном трёхкоординатном роботе-манипуляторе (*а*) и на промышленном роботе [26]

Детонационный комплекс «CCDS2000» позволил существенно расширить области применения этой технологиями – разработаны десятки новых промышленных применений. Восстановленные с помощью детонационного напыления детали – коленчатые и распределительные валы имеют срок службы

по меньшей мере в 2–3 раза превышающий срок службы новых деталей (табл. 2.9) [27].



Рис. 2.24 – Восстановленные детали автотракторной техники [27]

Таблица 2.9

**Достигнутая эффективность реновации деталей**

Область применения	Упрочненные или восстановленные детали и элементы	Материалы покрытия	Достигнутая эффективность
Автомобильная промышленность	Днища поршней и поверхности камер сгорания	$Al_2O_3$ ; Al-Ni	Срок службы повышен в 2...3 раза
	Распредвалы, рычаг толкателя, клеммы, поршневые кольца (упрочнение и восстановление)	WC+15...20%Co	Ресурс работы увеличен в 2 раза
	Коленвалы (упрочнение и восстановление)	$Al_2O_3$ ; HX16C3P4	Ресурс работы увеличен в 2,5 раза

Отработаны режимы напыления десятков порошков:

- металлов: алюминия, меди, никеля, хрома, кобальта, молибдена, железа и др.;
- сплавов: сталей, чугуна, нихрома, бронзы, латуни, самофлюсующихся сплавов и др.;

- окислов: алюминия, хрома, циркония, титана и др.;
- металлокерамических композитов с карбидами: вольфрама, хрома, титана и т.д. (рис. 2.25, [26]).

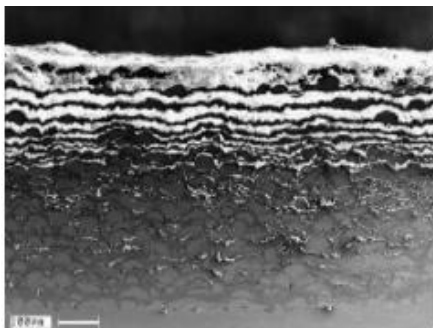


Рис. 2.25 – Послойно-градиентное металлокерамическое покрытие

Основные технические характеристики детонационных комплексов представлены в таблице 2.10 [27].

Таблица 2.10

Технические характеристики детонационной установки [27]

Характеристики установки	Значение
Скорость частиц порошка, м/с	1500
Скорострельность, выстрелов в секунду	6–20
Производительность, кг/ч	до 2
Коэффициент использования порошка, %	до 75
Толщина покрытия за 1 выстрел, мкм	до 20
Пористость покрытий, %	менее 1,0
Адгезия, МПа	до 150
Потребляемая электрическая мощность, кВт	1
Топливо	ацетилен, пропан, бутан и др.
Окислитель	кислород

В получивших наибольшее распространение газотермических методах нанесения покрытий – газопламенного и детонационного – для формирования покрытий из потока частиц необходимо, чтобы падающие на подложку частицы имели высокую температуру, обычно выше температуры плавления материала. Это условие не обязательно в технологии сверхзвукового газодинамического напыления [24], при реализации которой с твердой подложкой взаимодействуют частицы, находящиеся в нерасплавленном состоянии, но обладающие очень высокой скоростью, т.е. сущность данной технологии во многом идентична детонационному нанесению покрытий.

## 2.6. Сверхзвуковое газодинамическое напыление покрытий

Обнинским центром порошкового напыления (ООО «ОЦПН», Россия, Калужская область, г. Обнинск) разработан газодинамический способ формирования металлических покрытий, заключающийся в том, что при создании используется только кинетическая энергия твердых частиц [24]. Способ разработан на основе открытого в 80-х годах XX века учеными Новосибирского Института теоретической и прикладной механики эффекта закрепления твердых частиц, движущихся со сверхзвуковой скоростью, на поверхности при соударении с ней. Нанесение покрытий включает в себя нагрев сжатого газа (воздуха), подачу его в сверхзвуковое сопло реализованного ООО «ОЦПН» на основе оригинальных конструкторских решений оборудования ДИМЕТ, отличающегося низкой энергоемкостью и высокой потребительской доступностью метода хо-



лодного газодинамического напыления (ХГДН) металлических покрытий, получившего название Low Pressure Cold Spray, и формирование в этом сопле сверхзвукового воздушного потока, подачу в этот поток порошкового материала, ускорение этого материала в сопле сверхзвуковым потоком воздуха и направление его на поверхность подвергаемого реновации изделия. Мелкие металлические частицы, находящиеся в твердом состоянии, ускоряются сверхзвуковым газовым потоком до скорости нескольких сотен метров в секунду и направляются на подложку. Сталкиваясь с подложкой, частицы закрепляются на ней, формируя сплошное покрытие. Частицы рабочего порошка при этом имеют температуру значительно ниже температуры их плавления, т.е. с твердой подложкой взаимодействуют частицы, находящиеся в нерасплавленном состоянии, но обладающие очень высокой скоростью.

При напылении двухкомпонентного порошка, в котором одним компонентом является пластичный металл, а вторым порошок керамики или более твердого металла, процесс протекает иным образом, причем характер взаимодействия с поверхностью подложки металлических и керамических частиц существенно различается. Частицы керамики при ударе не деформируются и, либо отскакивают от поверхности, унося при этом часть материала этой поверхности, либо внедряются в нее, образуя прочное механическое сцепление с подложкой (рис. 2.26, [24]). За счет абразивного воздействия высокоскоростных частиц на подложку происходит эффективная очистка поверхности от механических загрязнений, окисных пленок, абсорбированных веществ, масел, красок, а также обнажение

ювенильных участков поверхности, формирование развитого микрорельефа поверхности и активация металла подложки.

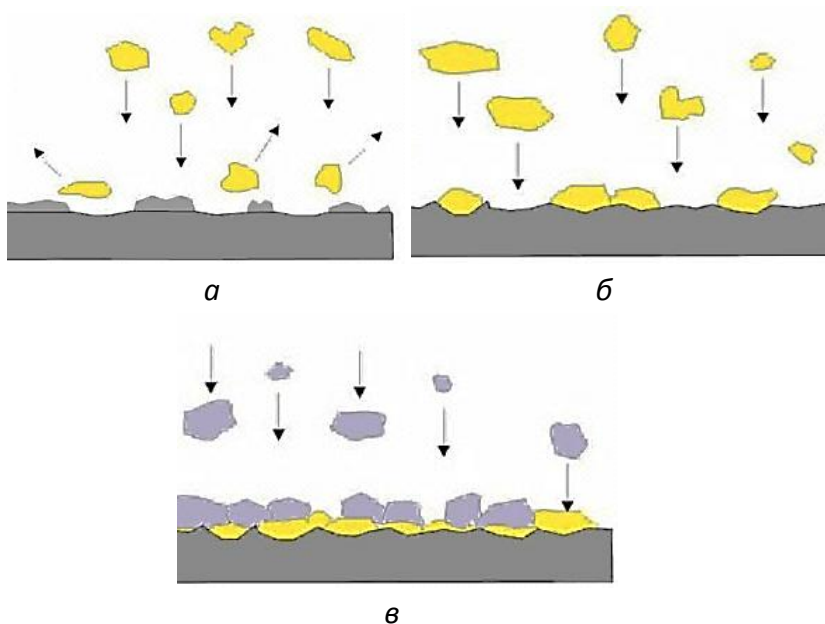


Рис. 2.26 – Процесс формирования покрытия [24]:  
а – очистка и активация поверхности; б – формирование зоны контакта покрытия с подложкой; в – ударное уплотнение предыдущего слоя и рост последующих слоёв

При соударении металлических частиц с поверхностью подложки происходит их пластическая деформация и образование химических связей в пятне контакта. Последующие удары керамических частиц по закрепившимся на поверхности частицам металла дополнительно деформируют их, уплотняя тем самым покрытие, уменьшая его пористость и увеличивая когезионную прочность. Удары металлических частиц и их закрепление приводят к формированию последующих слоев покрытия. В результате получается покрытие, которое представ-

ляет собой композитный материал, состоящий из металлической матрицы и включенных в нее отдельных более твердых, чем металл матрицы частиц.

Пористость газодинамических покрытий, определяемая как процентное отношение объема пустот в покрытии к общему объему покрытия, может изменяться в достаточно широких пределах. Измерения показали, что пористость газодинамических покрытий составляет 3–7 %, что существенно меньше пористости покрытий, получаемых дуговой металлизацией, и сравнима с пористостью детонационных покрытий. Толщина покрытий определяется техническими требованиями к покрытию и технологическим режимом нанесения.

Покрытия могут обрабатываться всеми известными способами механической обработки – сверление, строгание, фрезерование, токарная обработка, шлифовка и т.п.

Оборудование серии ДИМЕТ предназначено для нанесения алюминиевых, медных, цинковых, никелевых и баббитовых покрытий, оно не имеет аналогов в России и за рубежом. Конструкция защищена патентами России, США, Канады, Китая, Кореи, Европатентом.

В настоящее время выпускается две модификации оборудования ДИМЕТ:

- модель 403 (рис. 2.27);
- модель 412 (рис. 2.28), предназначенные для ручного или автоматизированного нанесения металлических покрытий.



Рис. 2.27 – Установка «Димет-403» для газодинамического нанесения покрытий [110]



Рис. 2.28 – Установка «Димет-412» для газодинамического нанесения покрытий [111]

Оборудование позволяет также производить струйно-абразивную обработку поверхностей перед нанесением покрытий. В состав оборудования входят: напылитель, модуль

подготовки воздуха, порошковые питатели, блок контроля и управления. Для работы оборудования необходим сжатый воздух давлением 0,6–1,0 МПа и расходом 0,3–0,4 м<sup>3</sup>/мин, электросеть с питающим напряжением 220 В. Производительность по массе наносимого покрытия на основе алюминия составляет 1–6 г/мин.

Техническая характеристика установки «ДИМЕТ-403» представлена в табл. 2.11.

Таблица 2.11

**Техническая характеристика установки «ДИМЕТ-403»**

Параметры подводимого воздуха:	
максимальное давление, кгс/см <sup>2</sup> (МПа)	16 (1,6)
максимальный расход, м <sup>3</sup> /мин	0,3
класс загрязненности воздуха по ГОСТ 17433-80	1, 3, 5
температура, °С	не более 40
Параметры воздуха в напылителе:	
рабочее давление, кгс/см <sup>2</sup> (МПа)	от 5 до 9 (от 0,5 до 0,9)
рабочая температура нагрева, °С	от плюс 200 до плюс 650
Используемый порошковый материал производства ОЦПН:	
для нанесения алюминиевых покрытий	A-XX-XX
для нанесения цинковых покрытий	Z-XX-XX
для нанесения медных покрытий	C-XX-XX
для очистки поверхностей	K-00-04-XX
дисперсность порошков, мкм	менее 200
Расход порошкового материала, г/с	от 0,1 до 0,8
Время выхода на режим, с	не более 10

Контрольные вопросы

1. Дайте определение термина «покрытие».
2. Какие две основные задачи решаются при нанесении покрытий?
3. Назовите основное назначение и области применения покрытий.
4. Назовите основные критерии, по которым классифицируют покрытия.
5. Какие покрытия называют защитными?
6. Назовите основные критерии классификации способов нанесения покрытий.
7. Назовите основные группы методов, классифицированных по состоянию наносимого материала.
8. Как изменяются физико-химические свойства поверхности при нанесении покрытий?
9. Приведите пример комбинированных покрытий.
10. Как оценивается разбавление основным металлом наплавленного слоя?
11. Как выполняется газопламенное напыление покрытий?
12. Как выполняется плазменное напыление покрытий?
13. Как выполняется детаноционное напыление покрытий?
14. В чем суть технологий газотермического напыления покрытий?
15. Каковы достоинства и недостатки технологий газотермического напыления покрытий?
16. Какой присадочный материал используют при газотермическом напылении покрытий?

### **Часть 3. ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ МЕТОДОВ**

## **ДИФфуЗИОННОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ**

### **3.1. Назначение диффузионных покрытий**

Необходимость применения покрытий для материалов, работающих в различных условиях, вытекает из невозможности соответствующего улучшения эксплуатационных характеристик узлов и деталей даже в случае использования новых конструкционных материалов с улучшенным комплексом физических, механических и металлургических свойств. Выбор конкретной системы покрытия определяется балансом результатов и затрат, т.е. соотношением между улучшением эксплуатационных характеристик детали и стоимостью нанесения соответствующего покрытия. Во многих развитых странах к приоритетным направлениям улучшения эксплуатационных характеристик узлов и деталей из конструкционных материалов, в т.ч. с использованием нанесения защитных покрытий, относится разработка научных основ по целенаправленному изменению физико-химических свойств поверхностей изделий. Одними из важнейших направлений изменения свойств поверхности являются диффузионные методы формирования покрытий, обеспечивающие поверхностное упрочнение металлов и сплавов (повышение поверхностной твердости, износостойкости, теплостойкости, усталостной прочности и т.д.), а также повышение стойкости металлов и сплавов против воздействия внешних агрессивных сред при нормальных и повышенных температурах (коррозионная стойкость в атмосферных условиях, стойкость к кавитационной эрозии, кислотостойкость, жаростойкость, окислительная стойкость и т.д.). Диффузионные методы имеют большое значение в качестве самостоя-

тельных видов покрытий, а также представляют большой интерес как одни из важнейших процессов, протекающих при высокотемпературных методах нанесения покрытий в вакууме, методах газотермического и плазменного нанесения порошковых материалов на поверхность обрабатываемых изделий, при осуществлении термической обработки после предварительного нанесения покрытий химическими, электрохимическими, вакуумными, контактными методами, плакированием, сваркой взрывом и другими методами [28].

Диффузионные покрытия образуются в результате химико-термической обработки (ХТО) металлов и сплавов. ХТО сочетает термическое и химическое воздействие на материал с целью изменения химического состава, структуры и свойств поверхностных слоев.

Диффузионные покрытия на поверхности изделия могут образовываться в результате насыщения материала различными элементами: неметаллами (С, N, В, Si, Р – цементация (науглероживание), азотирование, борирование и силицирование соответственно), металлами (Al, Cr, Zn, Ti, Вe – алитирование, хромирование, титанирование и берилизация соответственно и др.), а также совместным насыщением (С и Cr (карбохромирование), В и Al (алюмоборирование), Cr и Al (алюмохромирование), Al и Si (алюмосилицирование), Cr, W, Mo, Ti и др.).

Выбор того или иного способа насыщения осуществляется в соответствии с видом производства, габаритами изделия, требуемой толщиной и т.д. [29].



## 3.2. Основные виды ХТО

### 3.2.1. Цементация сталей

Цементацией (науглероживанием) называют ХТО, заключающуюся в диффузионном насыщении поверхности материала углеродом при высоких температурах в углеродосодержащей среде посредством адсорбции атомов углерода поверхностью материала и их дальнейшего диффузионного продвижения в его глубину с целью обогащения углеродом при неизменном составе основного металла. Основные параметры цементации стали иллюстрирует рис. 3.1 [30].

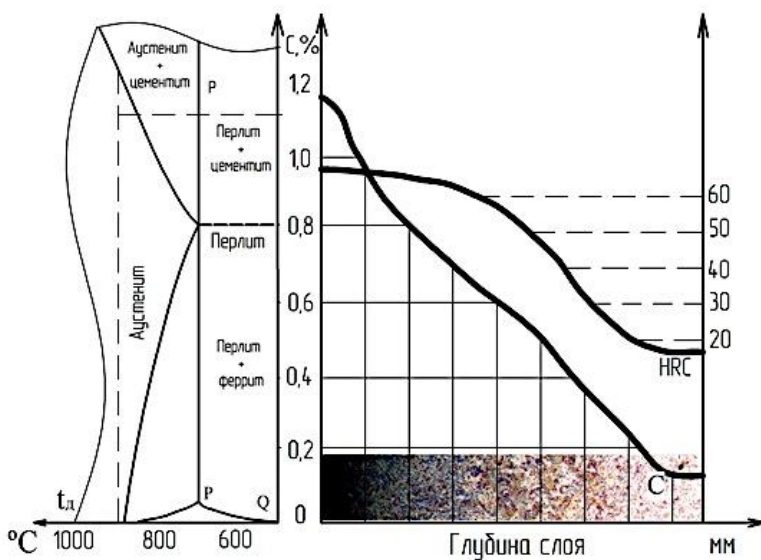


Рис. 3.1 – Основные параметры цементации стали [30]

Требуемая твёрдость поверхностного слоя заготовки получается за счёт выделения карбидов при резком охлаждении.

Последующая закалка также улучшает микроструктуру, которая образуется при длительной выдержке заготовок при высокой температуре на стадии насыщения. Цементацию проводят, когда необходимо предать наружным слоям изделий повышенную твёрдость, износостойкость и прочность при относительно пластичной сердцевине. Завершающей операцией термообработки упрочнённых заготовок является низкий отпуск при 180–220 °С, переводящий мартенсит закалки науглероженного слоя в отпущенный мартенсит, с более низкими напряжениями.

Основные особенности и преимущества процесса цементации сталей:

- Высокая твердость и износостойкость цементируемых поверхностей.
- Повышение предела контактной устойчивости.
- Является наиболее распространенным методом упрочнения. Процесс цементации широко применяют в промышленности из-за его высокой эффективности и доступности.
- Увеличение показателей предела выносливости при изгибе и кручении.

Цементация широко применяется для упрочнения среднеразмерных зубчатых колес, валов коробки передач автомобилей, валов быстроходных станков, шпинделей и других изделий.

Окончательные свойства цементованные стальные изделия приобретают после закалки и отпуска. Цементация и окончательная термическая обработка придают поверхности изделия высокую твердость, износостойкость, предел контактной выносливости и предел выносливости при изгибе при сохранении вязкой сердцевины. Нередко после цементации и термической обработки применяют поверхностный наклеп дробью или обкатку роликами. Поверхностный наклеп приводит к возрастанию сопротивления изгибающим и контактным напряжениям и повышает долговечность цементованного изделия.

Цементации в основном подвергаются малоуглеродистые стали, что позволяет после ХТО и окончательной термической обработки получать изделия твердостью 58–62 HRC на поверхности и 30–45 HRC в сердцевине.

В промышленности применяются три основных вида цементации [29]:

- цементация твёрдым карбюризатором;
- газовая цементация;
- цементация в расплавах солей (жидкая цементация);
- цементация посредством покрытия пастой;
- вакуумная цементация;
- нитроцементация с одновременным насыщением поверхности деталей углеродом и азотом.

### *3.2.1.1. Цементация твёрдым карбюризатором*

Этот вид цементации особо широко применяется в ремонтном производстве: единичном, мелкосерийном. В каче-

стве науглероживающей среды берут древесный (березовый) толченый уголь, смешанный с ускорителями процесса. Эта смесь называется карбюризатором. Ускорителями цементации являются углекислые соли бария ( $\text{BaCO}_3$ ) или натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в количестве 20–25 % от веса древесного угля.

Размер частичек карбюризатора должен быть в пределах 3,5–30 мм. В производстве применяют карбюризатор в виде смеси 20–25 % свежего карбюризатора и 75–80 % использованного карбюризатора [32].

На процесс диффузии существенно влияют легирующие элементы. Большинство карбидообразующих элементов (хром, вольфрам, ванадий, молибден, титан и др.) повышают концентрацию углерода в поверхностном слое. Такие легирующие элементы, как кремний, никель, медь и другие ускоряют процесс диффузии углерода.

Технология цементации сталей в твёрдом карбюризаторе заключается в следующем: на дно металлического ящика (рис. 3.2, [33]) насыпается карбюризатор высотой слоя 10–20 мм, затем укладывают детали на расстоянии 20 мм друг от друга и от стенок ящика, засыпают их карбюризатором так, чтобы его слой над ними был не менее 20 мм.

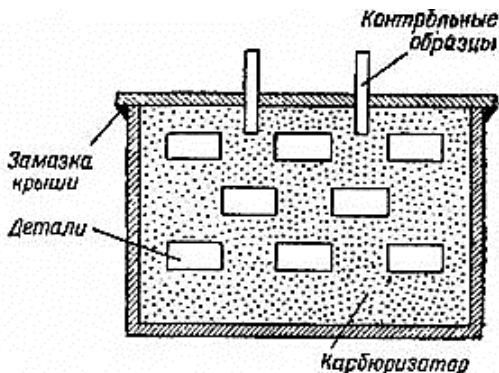


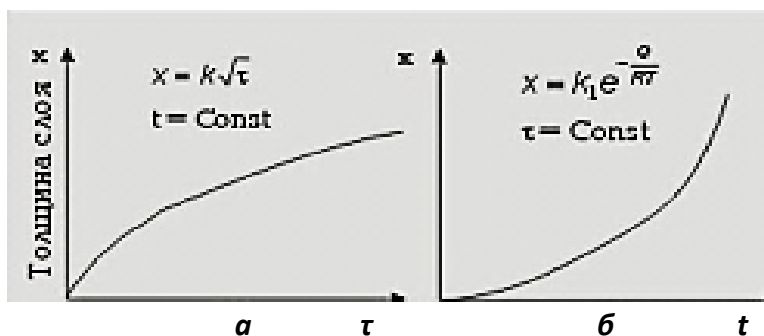
Рис. 3.2 – Схема цементационного ящика с деталями [33]

После заполнения ящика деталями карбюризатор слегка утрамбовывают, крышку ящика промазывают огнеупорной глиной и ящик устанавливают в печь, подогретую до 600 °С, а затем поднимают температуру до 910–950 °С и при этой температуре выдерживают в печи определенное время, зависящее от толщины цементованного слоя и наличия в стали легирующих элементов. Для углеродистых и низколегированных сталей время цементации принимают один час на 0,1 мм глубины цементованного слоя.

Рабочую смесь, применяемую для цементации, составляют из 25–35 % свежего карбюризатора и 65–75 % отработанного. Содержание  $\text{BaCO}_3$  в такой смеси 5–7%, что обеспечивает требуемую толщину слоя и исключает образование грубой цементитной сетки на поверхности.

Сущность цементации твёрдым карбюризатором заключается в том, что при химико-термическом процессе в результате взаимодействия кислорода воздуха с углем и химических процессов распада углекислых солей получается диффу-

зионный (атомарный) углерод Сдиф, который при высоких температурах способен проникать в глубь кристаллических решеток гамма-железа ( $\gamma$ -Fe). Цементацию проводят в аустенитном состоянии, т.к. в  $\alpha$ -железе ( $\alpha$ -Fe) углерод практически нерастворим. Нагрев до температуры цементации (910–930 °С) составляет 7–9 мин на каждый сантиметр минимального размера ящика. Продолжительность выдержки при температуре цементации составляет 4–6 ч для слоя толщиной 0,4–0,6 мм (скорость цементации в твёрдом карбюризаторе 0,1 мм/мин). Для большинства ответственных деталей машин (валы, поршневые пальцы, зубчатые колеса и др.) достаточной считается глубина цементированного слоя от 0,6 до 2 мм. Толщина проникновения (диффузия) зависит от температуры и продолжительности насыщения цементированного слоя (рис. 3.3, [34]).



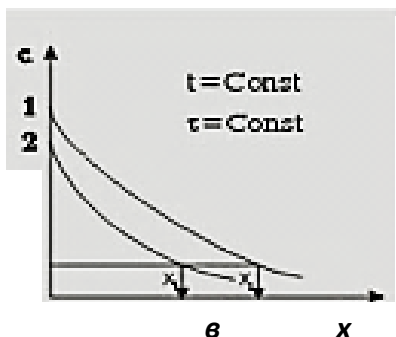


Рис. 3.3 Зависимость толщины диффузионного слоя от продолжительности насыщения (*a*), температуры (*b*) и изменение концентрации по толщине диффузионного слоя (*в*)

Толщина диффузионного слоя ( $x$ ) в зависимости от продолжительности процесса  $\tau$  при данной температуре обычно выражается параболической зависимостью. Следовательно, с течением времени скорость увеличения толщины слоя непрерывно уменьшается (рис. 3.8, *a* и *б*). Толщина диффузионного слоя, при прочих равных условиях, тем больше, чем выше концентрация диффундирующего элемента на поверхности металла (рис. 3.8, *в*).

Время выдержки для приобретения достаточной твердости может варьироваться от 6 до 20 часов. Содержание углерода на поверхности цементируемого изделия составляет 0,8–1,0 %. С углублением от поверхности внутрь оно уменьшается до исходного содержания – 0,2% (рис. 3.4, [32]).

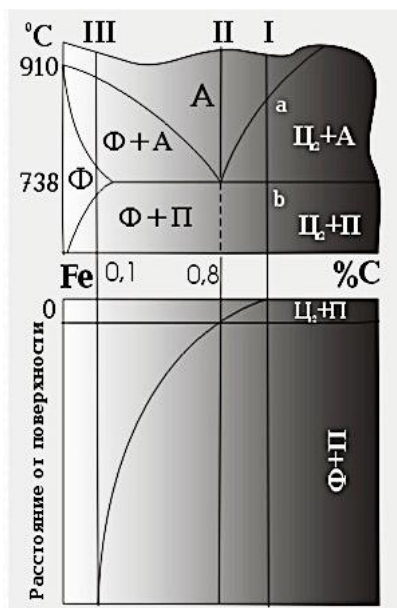


Рис. 3.4 – Диффузионные процессы при цементации стали [32; 34]

После цементации ящики охлаждают на воздухе до 400–500 °С и затем раскрывают. В процессе медленного охлаждения после цементации на поверхностном слое залегает заэвтектоидная зона, состоящая из перлита и карбидной сетки, глубже располагается эвтектоидная зона со структурой пластинчатого перлита, а под ней – доэвтектоидная перлитно-ферритная зона, количество перлита в которой уменьшается с удалением от поверхности к сердцевине (рис. 3.5, [36]).



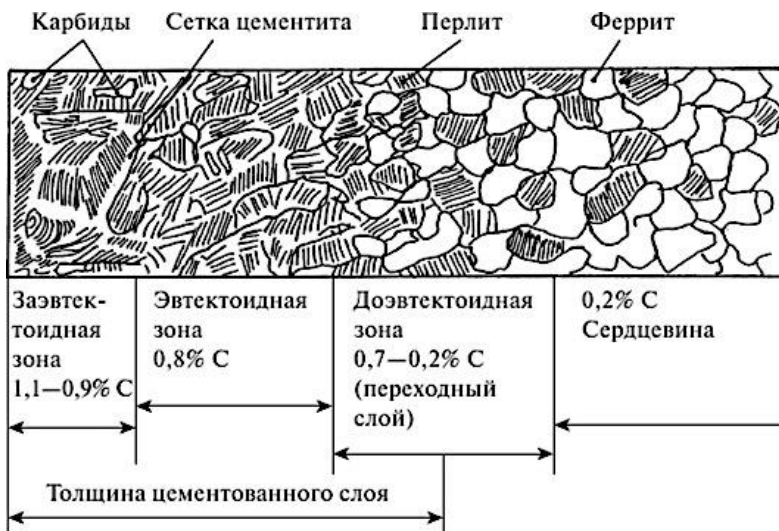
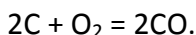
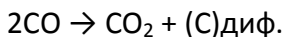


Рис. 3.5 – Микроструктура цементированной стали

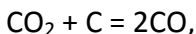
Процесс образования диффундирующего (атомарного) углерода Сдиф в процессе цементации следующий. При нагреве углерод (древесный уголь) взаимодействует с кислородом воздуха по реакции:



В дальнейшем при температуре 910–950 °С окись углерода разлагается по реакции:



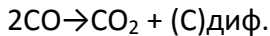
Диффузионный углерод Сдиф диффундирует (проникает) в металл. Углекислый газ  $CO_2$ , выделенный при разложении окиси углерода, взаимодействует с углем по реакции:



затем процесс повторяется. Одновременно с разложением окиси углерода идет разложение углекислых солей бария ( $BaCO_3$ ) и натрия ( $NaCO_3$ ) по реакциям:



Углекислый газ  $\text{CO}_2$  взаимодействует с углем, образуя окись углерода  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ . Окись углерода  $\text{CO}$  разлагается по реакции:



Далее повторяется реакция диффузирования атомарного углерода  $\text{C}_{\text{диф}}$  в металл обрабатываемой детали.

За эффективную толщину цементованного слоя обычно принимают сумму заэвтектоидной, эвтектоидной и половины толщины переходной (доэвтектоидной) областей – до 0,40–0,45% углерода или после закалки толщину до твердости HRC 50 или HV 500–600.

Толщина цементованного слоя составляет 1–2 мм, но может быть и больше. Степень цементации – среднее содержание углерода в поверхностном слое (обычно < 1,2 % C). Поэтому после медленного охлаждения в структуре науглероженного слоя можно различить (от поверхности к сердцевине) три зоны (см. рис. 3.4): заэвтектоидную, состоящую из перлита и вторичного цементита, образующего карбидную сетку по бывшему зерну аустенита; эвтектоидную из одного лишь пластинчатого перлита и доэвтектоидную из перлита и феррита.

При высокой концентрации углерода на поверхности стали (более 1,2–1,3%) в микроструктуре образуется грубая цементитная сетка по границам зёрен, что отрицательно сказывается на прочности и износостойкости упрочнённого слоя. При насыщении стали углеродом диффузия его протекает со скоростью, значительно превышающей скорость диффузии

элементов, входящих в исходный состав стали, диффузия последних практически не оказывает влияния на формирование диффузионного слоя и состав образующихся фаз.

Легирующие элементы в стали оказывают различное влияние на массоперенос. Они влияют на скорость процесса цементации, глубину цементированного слоя и концентрацию углерода в поверхностной зоне. Некарбидообразующие элементы, такие как никель, кремний и кобальт, ускоряют диффузию углерода в аустените, но одновременно с этим уменьшают максимальное содержание углерода в поверхностной зоне. Карбидообразующие элементы наоборот понижают коэффициент диффузии углерода в аустените, но зато увеличивают его содержание в поверхностной зоне.

Образование карбидов ведет к обеднению аустенита легирующими элементами. Это ведет к уменьшению прокаливаемости стали. Таким образом, карбидообразующие элементы (Cr, W, Si) уменьшают эффективный коэффициент диффузии углерода.

Легирование стали некарбидообразующими элементами (Ni, Co) увеличивают эффективный коэффициент диффузии углерода. Сила связи некарбидообразующих элементов с углеродом меньше, чем с железом, поэтому они не могут затруднить его диффузию. Кроме того, они искажают кристаллическую решетку аустенита. Чем сильнее искажения кристаллической решетки аустенита, тем больше эффективный коэффициент диффузии углерода.

Окончательные свойства цементированных изделий достигаются в результате термической обработки (ТО) после

цементации. В результате такой обработки цементированный слой приобретает структуру мартенсита отпуска с мелкими включениями карбидов, а сердцевина состоит из закалочных структур перлитного класса и феррита (рис. 3.6, [35]). Этой обработкой можно исправить структуру, измельчить зерно сердцевины и цементированного слоя, неизбежно увеличивающееся во время длительной выдержки при высокой температуре цементации. В результате можно получить высокую твердость в цементированном слое (60–62 HRC) и высокие механические свойства сердцевины. В цементированном слое устранивается карбидная сетка на границах зерен, которая может возникнуть при насыщении его углеродом до заэвтектоидной концентрации.



Рис. 3.6 – Микроструктура цементированного слоя стали после термообработки

Применяется несколько вариантов термической обработки после цементации изделия – закалки с отпуском, схемы применяемых вариантов которых приведены на рис. 3.7 и 3.8, [35]. Это обеспечивает получение в поверхностном слое изделий высокой твердости при сохранении мягкой вязкой сердцевины, возникновение напряжений сжатия, увеличивающих предел выносливости и долговечность деталей.

По окончании газовой цементации используют закалку без повторного нагрева, а непосредственно из печи после подстуживания изделий до 840–860 °С (рис. 3.6, а [35]).

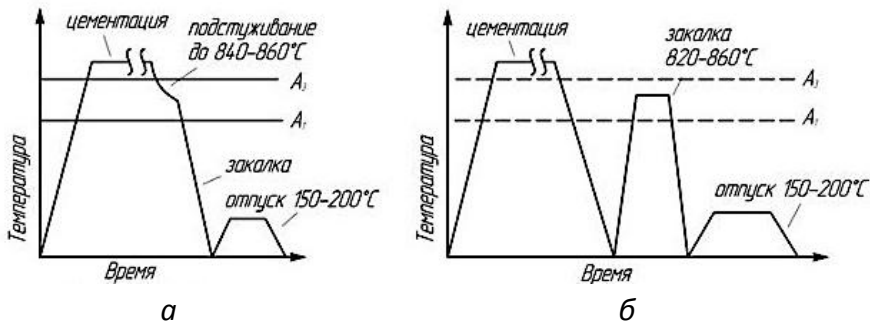


Рис. 3.7 – Схемы термообработки цементованных изделий:  
 а – закалка с цементационного нагрева; б – однократная закалка с отпуском в горячем масле

Такая обработка не исправляет структуры науглероженного слоя и сердцевины и не приводит к измельчению зерна, поэтому она применима только к наследственно мелкозернистой стали. Для уменьшения деформации цементованных изделий используют ступенчатую закалку в горячем масле 150–200 °С (рис. 3.7, б [35]).

Иногда для ответственных деталей термическая обработка состоит из двойной закалки и отпуска (рис. 3.8, а [35]).

Первую закалку (или нормализацию) с нагревом до 880–900 °С (выше точки  $A_{c3}$  сердцевины) назначают для исправления структуры сердцевины. Кроме того, при нагреве в поверхностном слое в аустените растворяется цементитная сетка, которая при быстром охлаждении вновь не образуется. Вторую закалку проводят с разогревом до 760–780 °С для устранения перегрева цементованного слоя и придания ему высокой твердости.

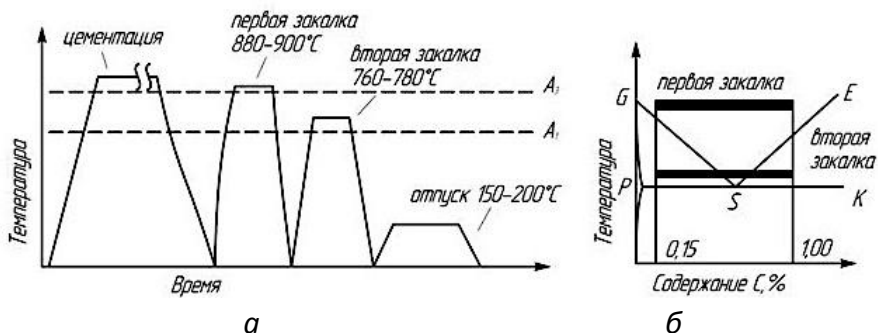


Рис. 3.8 – Схемы двойной закалки и отпуска изделий:  
 а – двойная закалка; б – режимы нагрева 1-й и 2-й закалки

Недостаток такой термической обработки заключается в большом объеме технологического процесса, повышенном короблении, возникающем в изделиях сложной формы, и возможности окисления и обезуглероживания.

Вместе с тем, в результате термической обработки поверхностный слой приобретает структуру мелкоигльчатого мартенсита или мартенсита, изолированных участков остаточного аустенита (15–20%) и небольшого количества избыточных карбидов в виде глобулей (рис. 3.9).

Структура сердцевины – в зависимости от величины зубчатого колеса, например, может быть различной – феррит+перлит ( $\sigma_T \approx 300$  МПа), нижний бейнит  $\approx 700$  МПа), либо отпущенный мартенсит ( $\sigma_T \approx 1000$  МПа).

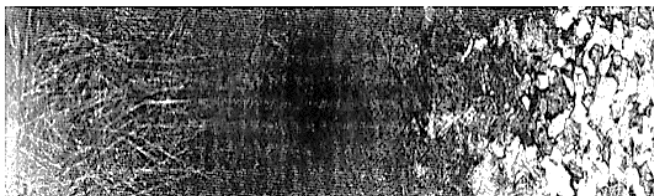


Рис. 3.9 – Микроструктура поверхности детали

после цементации и термообработки

Заключительной операцией термообработки цементованных изделий во всех случаях является низкий отпуск при 150–200 °С, переводящий мартенсит закалки в поверхностном слое в снимающий напряжения отпущенный мартенсит. Твёрдость поверхностного слоя после термической обработки – HRC 58–62.

К цементации в твердом карбюризаторе относится также ХТО с использованием кипящего слоя. Кипение карбюратора обеспечивается либо вибрацией, либо продувкой газом [29]. Нагрев насыщающей смеси проводится любым способом нагрева.

Наибольшее распространение получили смеси карбюраторов из твердых насыщающих наполнителей и нейтральных порошков. В качестве первых используют графит, уголь и другие углеродосодержащие вещества. В качестве вторых – шамот, кварцевый песок, корунд и др. Иногда в смеси добавляют жидкие наполнители – соли, плавящиеся при температуре цементации.

Цементацию в газокипящей смеси проводят при горячей и холодной продувках. Холодную продувку осуществляют в основном аргоном или водородом, реже воздухом. При горячей продувке газовоздушная смесь сжигается непосредственно в печи с кипящим слоем или в отдельной камере.

За счет конвективного перемешивания среды в кипящем слое значительно сокращается время прогрева деталей, осуществляется постоянный подвод реагентов к поверхности изделия, все это сокращает общее время обработки.

### 3.2.1.2. Газовая цементация

В настоящее время газовая цементация является основным способом науглероживания изделий в машиностроении. Для газовой цементации в промышленных установках можно использовать жидкие и газовые карбюризаторы – исходное вещество, которое содержит углерод. Применение жидких углеводородов (несколько рекомендуемых марок керосина) относится к газовому типу цементации, т.к. при высокой температуре жидкие углеводороды возгоняются в газообразные составляющие, а адсорбция углерода происходит из газовой фазы. К газообразным относятся углеводородный газ метан и пропан-бутан [30].

Газовая цементация может проводиться в атмосфере, содержащей несколько компонентов:  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  образуют газ-носитель,  $CO$ ,  $CH_4$  и другие углеводороды – активный газ. Насыщающая атмосфера может быть получена непосредственно в камере печи из природного газа или жидких углеводородов (керосин, бензин, пиробензол, синтин, получаемый из твердого топлива, содержащего до 90 % парафиновых углеводородов, различные масла амилен-пипериленовой фракции, подаваемых по каплям в печь.

При температуре 930 °С цементация в случае использования жидких карбюризаторах за 6–14 часов может дать слой толщиной 1,3–1,6 мм (табл. 3.1, [29]).

Таблица 3.1

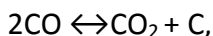
**Влияние продолжительности цементации в жидких карбюризаторах на толщину цементованного слоя на сталях типа 20Х2Н4А, 18ХНВА [29]**



h, мм	Время цементации в жидких карбюризаторах, часы					
	керосин	бензин	пиро-бензол	трансформаторное масло	веретенное масло	синтин
0,4–0,7	3–4	–	3–4	–	–	2,5–3
0,7–1,0	5–7	–	4–6	4–6	7–9	3–4
1,0–1,3	7–9	8–10	6–8	5–8	10–12	5–6
1,3–1,6	9–11	10–12	8–10	8–10	12–14	6–8
1,6–1,9	11–13	13–15	10–12	10–12	14–17	8–10
1,9–2,3	13–15	15–18	–	13–15	–	–

Атмосфера для газовой цементации может быть получена и вне печи после сжигания природного газа или пиролиза жидких карбюризаторов в специальных установках с обеспечением контролируемой атмосферы [29].

Для проведения технологии цементации применяют природные или искусственно приготовленные вещества. К науглероживающим компонентам, вне зависимости от исходного карбюризатора, входящим в состав науглероживающих смесей, относят: окись углерода (CO), метан (CH<sub>4</sub>) и остальные предельные углеводороды C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Наиболее активным газом-карбюризатором является окись углерода (CO). Окись углерода диссоциирует по реакции:



с выделением атомарного углерода в активном состоянии. При соприкосновении с железом атом углерода внедряется в поверхностные слои и диффундирует глубину заготовки. Если же состав обеднить по углероду, то он начнёт выходить из металла обратно в атмосферу в ту сторону, где концентрация углерода меньше. Процесс выхода углерода называется обезуг-

лероживание, он происходит во всех печах на воздухе. Концентрация углерода на границе раздела сред: газ-металл находится в равновесии, это и называют *углеродным потенциалом*. Наиболее предпочтительными условиями для цементации является условие, когда соотношение газов, по насыщающей способности, составляет 1–1,4 % С. Процентные соотношения печных газов при подаче того или иного карбюризатора находятся во взаимосвязи и при постоянной температуре изменяются пропорционально. Поэтому на практике для определения науглероживающего состава, как правило, контролируют один из печных компонентов.

Поддерживать нужный углеродный потенциал, подавая один лишь карбюризатор, невозможно. Даже регулируемая подача карбюризатора будет выводить науглероживающий потенциал выше допустимого уровня, потому что в исходной молекуле углеводорода нет кислорода для прохождения реакции образования  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ . Процесс подачи только карбюризатора называется пиролиз, который выводит углеродный потенциал на уровень концентраций с образованием на поверхности детали чугуна, с образованием цементитной сетки на заготовках. Для корректировки состава к карбюризатору необходимо подавать окислитель. Окислителем может быть вода или кислород в составе воздуха. Расходы карбюризатора и окислителя выбираются пропорционально объёму рабочего пространства и площади цементируемой поверхности. На практике дозирование карбюризатора задаётся технологическими рекомендациями с учётом конкретной марки, а

объём окислителя – автоматикой системы управления до заданного углеродного потенциала.

Для получения нужного углеродного потенциала в зависимости от фазы желаемого карбюризатора к цементационным печам предлагаются различные установки и устройства – КРПА-Ж, КРПА-Г, ЭН-10. Система анализа концентрации одного или двух газовых составляющих насыщающей атмосферы однотипная и не зависит от марки карбюризатора и установки. Система может укомплектовываться различной элементной базой, но принципы измерения при этом не меняются.

В настоящее время наиболее распространённым и практически проверенным средством интенсификации цементации является повышение температуры прохождения процесса диффузии. При повышении температуры скорость ионов углерода в кристаллической решётке железа возрастает и увеличивается глубина цементации при одной и той же продолжительности процесса. Известно, что при совместном насыщении стали азотом и углеродом происходит ускорение диффузии, поэтому, добавляя к цементирующему составу аммиак, можно ускорить диффузию углерода.

Для проведения технологии цементации используют специальные электропечи, позволяющие выполнить требуемую химико-термическую обработку. Они комплектуются оборудованием для ведения нагрева, создания и перемешивания атмосферы, а также приборами анализа состояния газовой среды. Оснащение электропечей таким оборудованием позволяет сделать процесс цементации управляемым и даёт

возможность получать требуемые физико-механические свойства упрочнённого слоя.

Процесс газовой цементации обладает рядом преимуществ по сравнению с цементацией в твёрдом карбюризаторе [31]:

- повышается производительность процесса по сравнению с цементацией в твёрдом карбюризаторе, т.к. не нужно затрачивать время на упаковку и прогрев ящиков;

- сокращается потребная производственная площадь и количество рабочей силы, так как отпадает необходимость в упаковке и распаковке деталей, хранении и транспортировке ящиков и карбюризатора;

- сокращается потребность в жаростойком материале, т.к. расход его на муфели и приспособления при газовой цементации гораздо меньше, чем на ящики при цементации в твёрдом карбюризаторе;

- появляется возможность непосредственной закалки деталей после цементации;

- появляется возможность регулирования процесса для получения цементованного слоя заданной глубины и насыщенности;

- уменьшается деформация деталей вследствие более равномерного нагрева до рабочей температуры;

- улучшаются санитарно-гигиенические условия труда;

- применение печей непрерывного действия позволяет полностью механизировать и автоматизировать процесс и установить агрегат для термической обработки в поточной линии механического цеха.

Недостатки процесса газовой цементации:

- необходимость в более сложном и дорогом оборудовании;
- потребность в более квалифицированной рабочей силе;
- сложность эксплуатации оборудования вследствие необходимости обеспечения герметичности печи, равномерной циркуляции газов и др.;
- сложные требования по технике безопасности.

Основными структурными дефектами цементованной поверхности деталей являются [29]:

1. Анормальный вид структуры заэвтектоидной зоны, который выражается в наличии структурно свободных цементита и феррита. Необычную (анормальную) структуру имеют стали с повышенным содержанием мелких неметаллических включений. Анормальность также может проявляться в форме грубой цементитной сетки и наличии остаточного аустенита. Грубая цементитная сетка приводит к образованию шлифовочных трещин и выкрашиванию поверхности. Остаточный аустенит снижает твердость цементованного слоя.

Анормальность устраняется увеличением скорости охлаждения после закалки или цементации и температуры нагрева под закалку, увеличением времени выдержки при высокой температуре, введением азота, а также легированием. Стали, содержащие более 0,6 % Mn или 0,2–0,4 % Cr, не подвержены данному структурному дефекту.

2. Внутреннее окисление во время цементации приводит к образованию «мягких пятен» с трооститной структурой. Введение азота снижает склонность стали к внутреннему окисле-

нию. Стали, легированные до 1 % Cr, или 1 % Mn, или незначительным количеством титана, не склонны к внутреннему окислению. Внутреннее окисление относится к неустраняемым дефектам обработки. Частично удаляется операцией шлифовки.

На заводах массового и крупносерийного производства газовая цементация постепенно вытесняет цементацию в твёрдом карбюризаторе.

Газовая цементация – основной способ науглероживания изделий в машиностроении, применяется почти во всех её отраслях машиностроения и непрерывно совершенствуется.

Практический опыт подтверждает экономическую эффективность её внедрения не только в массовом и крупносерийном производстве, но также в мелкосерийно-ремонтном и даже в индивидуальном производстве.

### *3.2.1.3. Нитроцементация*

Одновременное насыщение стальных поверхностей углеродом с азотом называют нитроцементацией [37]. При разложении цианистых солей образуются свободные атомы азота, углерода, которые проникают вглубь металла. Насыщение стали углеродом благодаря азоту происходит при более низких температурах. Фактически для стали он снижает критические точки. Вследствие такого понижения температуры насыщения уменьшается деформация обрабатываемых частей.

Основными факторами, определяющими концентрацию и глубину нитроцементированного слоя, являются время выдержки и температура нагрева. Чем выше температура, тем меньше будет насыщение азотом, а больше углеродом. Уве-

личивая время выдержки детали в печи, получают более глубокий обработанный слой.

Процесс насыщения стальных поверхностей углеродом с азотом может проходить в газовой, твердой или жидкой среде, подразделяясь на виды.

*Жидкостная нитроцементация или цианирование* – это одна из разновидностей такой технологической операции, как нитроцементация. По сравнению с обычной цементацией, этот метод обработки стали является более эффективным, так как позволяет придавать стальным изделиям особые механические свойства. Хотя нитроцементация и цианирование преследуют одну цель (насыщение поверхностного слоя стали азотом и углеродом), они имеют одно существенное отличие. Заключается оно в том, что нитроцементации изделия подвергаются в газовой среде, а при цианировании такой средой является расплав цианида натрия или других солей (табл. 3.2, [88]), т.е. производится в цианистых ваннах.

Широкое применение для проведения цианирования получили смеси натриевых солей: цианистый натрий  $\text{NaCN}$  с долей до 25 %, углекислый натрий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – до 50 % и хлористый натрий  $\text{NaCl}$  – до 50 %. Цианирование проходит при высоких температурах. При этом в ванне проходят реакции с образованием атомарных азота и углерода, которые проникают в поверхность стали.

Таблица 3.2

**Составы ванн и режимы цианирования изделий**

Состав насыщающей среды	Режим цианирования		Глубина слоя, мм
	T, °C	t, ч	
50 % NaCN +50 % NaCl (20–25 % NaCN + + 25–30 % NaCl + 25–50% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )*	840	0,5	0,15–0,2
	840	1,0	0,2–0,25
	870	0,5	0,2–0,25
	870	1,0	0,25–0,35
10 % NaCN +40 % NaCl + + 50 % BaCl <sub>2</sub> (8–12 % NaCN + + 30–55 % NaCl + 10 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + + 15 % BaCl <sub>2</sub> )	840	1,0–1,5	0,25–0,3
	900	1,0	0,5–0,6
	900	2,0	0,7–0,8
	900	4,0	1,0–1,2
8 % NaCN +10 % NaCl + + 82 % BaCl <sub>2</sub> (3–8 % NaCN + 30 % BaCl <sub>2</sub> + + 30 % NaCl + 40 % BaCO <sub>2</sub> )	900	0,5	0,2–0,25
	900	1,5	0,5–0,8
	950	2,0	1,0–1,1
	950	3,0	1,0–1,2
	950	5,5	1,4–1,6

Полученный при цианировании слой обладает значительной твердостью, а также высоким сопротивлением к износу. Даже тонкого слоя в 0,5 мм (табл. 3.3, [37]) достаточно для увеличения износостойкости небольших деталей, которые работают при незначительных удельных нагрузках.

В результате квалифицированного применения технологии цианирования удастся решить следующие задачи:

- повысить износостойкость поверхности изделия;
- увеличить его поверхностную твердость;
- повысить предел выносливости металла.

*Нитроцементация в газовой среде* проходит в смеси аммиака и науглероживающих газов.

Таблица 3.3

**Характеристики жидкостной нитроцементации (цианирования) для тонкого слоя**



Марка стали	Оптимальное содержание в слое, %		Толщина слоя, мм	Содержание остаточного аустенита, %
	углерода	углерода и азота		
40Х 25ХГТ	0,65—0,95	1,0—1,25	0,25—0,45 0,4—0,6	16—30 До 35
25ХГМТ	0,75—1,15	1,25—1,6	0,5—0,7	» 50

Газовая среда при нитроцементации состоит из метана и окиси углерода. Если нитроцементация осуществляется при низких температурах, тогда доля аммиака должна составлять 20–30 %, а при высоких температурах – 3–7 %. Цианирование проводят в печах, куда отдельно подаются аммиак и газовая смесь. В газовой среде получают упрочненные слои глубиной до 2 мм.

*Низкотемпературная нитроцементация* проходит в температурном режиме 550–600 °С в течение двух-трех часов. При этом значительного накопления углерода в стали не происходит, основные свойства металл получает от поглощения азота. В результате обработки на поверхности стали возникает карбонитридный слой повышенной износостойкости. Твердость этого слоя на легированных сталях может достигать 11000 НВ. Нитроцементация при низких температурах может рассматриваться как аналог азотирования в смеси цианистых солей.

После нитроцементации проводят закалку деталей после повторного нагревания либо непосредственно из печи. Подстуживание происходит до 800–825 °С. Не очень часто, но

применяют и ступенчатую закалку. После закалки необходимо провести отпуск при температуре 160–180 °С.

*Нитроцементация стали проводится и путем нанесения пасты.* В ее состав входят:

- жидкое стекло – 53 %;
- карбюризатор – 21 %;
- желтая кровяная соль – 17 %;
- карборунд – 4 %;
- углекислый натр – 4 %;
- цемент – 1 %.

Сметанообразную пасту наносят на поверхность, подогретую до 300 °С. Входящие в состав цемент и карборунд способствуют затвердеванию пасты на воздухе, не дают стекать солям при нагреве обрабатываемой детали. На слой пасты наносят смесь из кварца и жидкого стекла в пропорции 3:2. Затем деталь погружают в водный 30 %-ный раствор аммиака. При дальнейшем нагреве токами высокой частоты (ТВЧ) нанесенная смесь становится керамической оболочкой.

Чтобы провести нитроцементацию, деталь в оболочке нужно нагреть до 1200 °С. Через две минуты глубина обработанного слоя достигнет 2 мм. Этот способ малоэффективен, но его все же используют при производстве дисков, зубчатых колес, кулачков, муфт и других деталей из конструкционной стали вследствие упрощенной доступности и, прежде всего, из-за необходимости выполнения срочных заказов.

Нитроцементацию целесообразно проводить со сплавами, содержащими легирующие добавки, нержавеющей ста-

лю, конструкционными сталями с пониженным содержанием углерода.

Поверхности детали перед нитроцементацией подвергают очистке и обезжириванию, для чего их промывают 15 минут в растворе едкого натра, нагретого до 90 °С, либо протирают бензином. Затем детали вытирают насухо и укладывают в корзины на расстоянии, достаточном для свободного проникновения газа.

Нитроцементация характеризуется двумя стадиями насыщения обрабатываемой поверхности:

- углеродно-азотное насыщение поверхностного слоя металла полтора-два часа;
- последующее углеродное насыщение верхних слоев стали с десорбцией части атомов азота.

Эти стадии по своим кинетическим показателям существенно отличаются друг от друга. На первом этапе, который продолжается от 60 до 180 минут, сталь одновременно насыщается азотом и углеродом. А на втором отмечается явление десорбции азота в то время, когда углерод еще продолжает проникать в поверхность. Под десорбцией понимают перемещение некоторых абсорбированных атомов в газовую фазу с поверхности стали.

Атомы азота насыщают обрабатываемую деталь глубже углерода.

Ключевые достоинства нитроцементации и цианирования – относительно невысокая температура процесса повышает эксплуатационный потенциал металлургических печей и оборудования, обеспечивает снижение уровня деформации, а

также позволяет выполнять закалку стали сразу же после процедуры насыщения ее поверхности. Причем при закалке отпадает необходимость в остужении до малых температур обрабатываемого изделия.

Газовая нитроцементация гарантирует высокую устойчивость аустенита, что ведет к повышению степени прокаливаемости нитроцементованных зон металла (рис. 3.10, [38]). Такая высокая степень дает возможность осуществлять в масле закалку низколегированных заготовок.

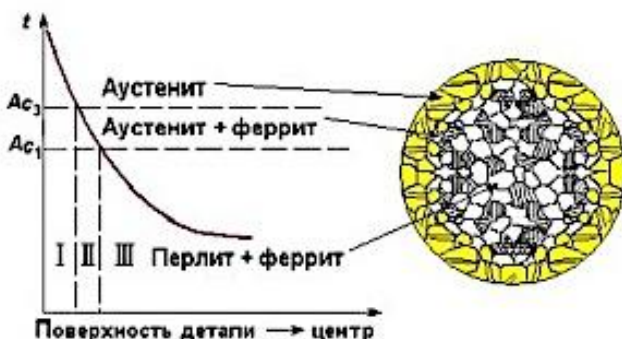


Рис. 3.10 – Особенности повышения степени прокаливаемости нитроцементованных зон металла

Присутствие остаточного аустенита в стали увеличивает прочность детали на изгиб, ударную вязкость, пластичность металла. Кроме того, аустенит увеличивает усталостную прочность изделий за счет того, что он эффективно противодействует образованию усталостных нарушений.

Газовая нитроцементация, обладая всеми описанными достоинствами, стали активно применять для упрочнения валов и зубчатых колес, относимых к группе высоконагруженных

элементов машин и механизмов. Они должны обладать высокой прочностью сердцевины (до 200 кг/мм<sup>2</sup>) и при этом характеризоваться достаточной вязкостью. Цианирование обеспечивает именно такие результаты.

При использовании технологий нитроцементации и цианирования карбидо- и нитридообразующие элементы при термической обработке могут соединяться с атомами углерода и азота в поверхностных слоях легированных сталей, (например, при цианировании) образуя мелкие частицы карбидов и нитридов на поверхности подложек. Термическая диффузия углерода и азота изнутри подложек увеличивает эффективность насыщения [39].

Увеличение процентного содержания карбидов и нитридов в результате нитроцементации и цианирования способствует повышению механической устойчивости к коррозии, что особенно важно в технологиях сварки, а также для деталей и узлов оборудования, работающего в химически активных средах. Так, при производстве сварки сварной шов подвергается высоким внутренним механическим напряжениям, однако энергия (подводимая в виде контролируемой химико-термической обработки) приводит к образованию термодинамически стабильных систем. При нитроцементации и цианировании формирование нитридных и карбидных фаз сопровождается рассеиванием внутренних напряжений в металле.

Отличаясь от большинства неорганических материалов, полученные в ходе нитроцементации и цианирования соединения углерода и азота с железом представляют собой ряд конкретных структур со сложным взаимодействием связей,

где эти взаимодействия ещё нуждаются в более детальном изучении.

В технологии химико-термической обработки деталей способом нитроцементации и цианирования получил практическое применение факт упрочнения сталей и сплавов за счёт появления в микроструктуре:

- нитридов железа;
- карбидов железа;
- соединений других нитридо- и карбидообразующих металлов.

Процессы комбинированного насыщения поверхности металлов и сплавов азотом и углеродом чаще всего проявляются в виде карбонитрирования, нитроцементации и цианирования, когда атмосферы для нитроцементации, помимо аммиака, содержат углеродсодержащие добавки – экзотермические и эндотермические газы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  – являющиеся продуктами диссоциации метанола.

В различных методах нитроцементации стали особое внимание уделяется процессам низкого давления, проводимым в смеси  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ . Поскольку газ, содержащий  $\text{CO}_2$ , имеет высокий кислородный потенциал (особенно в условиях низкого давления), атомы кислорода ускоряют образование  $\text{Fe}_3(\text{N},\text{C})$  и способствуют росту адгезионных нитроцементированных зон. Процесс под названием «Nitreg-ONC®» основан на технологии «Nitreg®», которая создаёт слой модифицированного-сложного соединения, содержащего повышенную концентрацию углерода, кислорода и серы. В результате поверхность сохраняет высокую износостойкость, но, вместе с тем, выявля-

ет также противозадирные и противозадирные свойства, присущие поверхности с повышенным содержанием серы.

Еще одним преимуществом технологии «Nitreg®» является существенно повышенная у формируемых слоёв коррозионная стойкость, которая для углеродистых сталей достигает уровня, сравнимого с нержавеющейими марками. Повышение коррозионной стойкости металлов связано с частичным оксидированием – возникновением поверхностной оксидной структуры, непроницаемой для агрессивных жидкостей.

При нитроцементации и цианировании стали и сплавов железа микроструктурная эволюция составного слоя начинается с образования богатого углеродом цементита  $Fe_3C$  (1-я стадия) и развивается (2-я стадия) в направлении более насыщенных азотом, но бедных углеродом фаз  $\epsilon$  и  $\gamma'$ .

И 1-я стадия, и 2-я стадия, т.е. обе стадии являются следствием более высокой, чем в углероде, растворимости азота в  $\alpha$ -Fe и меньшей скорости перехода азота из газа в твёрдую фазу. В итоге составной слой обычно состоит из карбонитридов железа  $\epsilon$ - $Fe_3(N, C)_{1+x}$  и  $\gamma'$ - $Fe_4(N, C)_{1-z}$  вместе с цементитом  $\theta$ - $Fe_3C$ . Как и при азотировании, при этом образуется диффузионная зона с растворением углерода и азота в ферритной матрице.

Известно [39], что наилучшие эксплуатационные свойства достигаются тогда, когда составная зона содержит преимущественно одну  $\epsilon$ -фазу (рис. 3.11, *a*). Составной слой, обычно в диапазоне 20 мкм, приводит к значительному росту твёрдости, износостойкости и коррозионной стойкости.

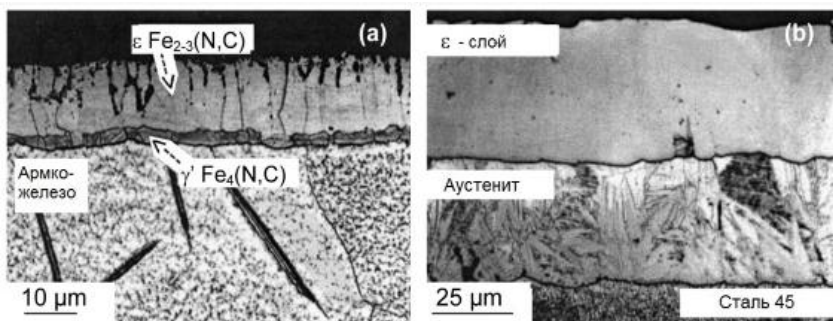


Рис. 3.11 – Микроструктурное строение составного слоя

Присутствие аммиака в газовой атмосфере печи при цианировании влияет на структуру слоя соединения и наличие цементита  $Fe_3C$ . При ферритном науглероживании железа в газовых средах, содержащих определенное количество  $NH_3$ , образуются массивные слои цементита  $Fe_3C$ .

Для получения более толстых слоёв (например, для зубчатых колёс) процесс нитроцементации и цианирования сталей проводят при температурах, превышающих эвтектоидную точку Fe-N ( $590\text{ }^{\circ}C$ ). После аустенитно-плазменной нитроцементации при  $700\text{ }^{\circ}C$  в течение 3 ч стали с содержанием углерода 0,45 %, слой содержит в основном  $\epsilon-Fe_{2-3}(N, C)$ , но в отличие от процесса ферритной нитроцементации и цианирования стали между  $\epsilon$ -фазой и диффузионной зоной образуется аустенитный слой (рис. 3.11, b).

После завершения процесса нитроцементации металлическое изделие обладает необходимыми свойствами:

- прочностью на изгиб;
- пониженной чувствительностью к напряжениям, пластичностью.



Кроме того, нитроцементованные поверхности получают коррозионную стойкость и высокую твердость.

Газовое цианирование или нитроцементация имеет несколько недостатков. К ним обычно причисляют следующие явления:

- ограничение глубины слоя показателем от 0,7 до 0,8 миллиметров;

- потребность в постоянном корректировании азотирующей и науглероживающей возможности газовой атмосферы.

Для деталей, которые прошли нитроцементацию, обязательны контроль:

- обычный осмотр с выявлением видимых следов окисления, закоксовывания, бурого налета, также физических дефектов (сколов, забоин и пр.);

- выборочный контроль полученной твердости при помощи приборов Супер-Роквелла или Виккерса;

- выборочный контроль хрупкости обработанного слоя при помощи прибора Роквелла.

Обычно проверяют образцы, изготовленные из того же материала, что и обрабатываемые детали. Эти образцы должны вместе с деталями проходить термическую обработку и нитроцементацию.

Нитроцементацию нужно проводить для деталей, которые при работе механизма испытывают предельные нагрузки. К ним относятся шестеренки, зубчатки, валы и прочие составляющие механизмов.

Нитроцементация предпочтительнее газовой цементации, так как:

- обработка происходит при более низких температурах;
- изделие меньше деформируется и коробится;
- процесс проходит быстрее;
- сопротивление коррозии и износу выше.

Главным недостатком при цианировании является высокая токсичность применяемых расплавов. Также существует необходимость постоянного контроля степени науглероживания и азотирования в рабочей среде. Улучшенными в процессе обработки характеристиками обладает очень тонкий поверхностный слой – максимум 2 мм.

#### *3.2.1.4. Жидкая цементация*

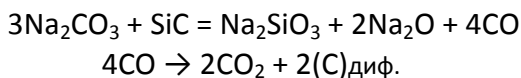
Цементация сталей в жидком карбюризаторе заключается в том, что детали погружаются в расплавленные соли и выдерживаются при температуре 880–900 °С в течение заданного времени, которое обычно не превышает 3 ч. Слой толщиной до 0,15–0,2 мм формируется, как правило, за 0,5 ч.

Реакция цементации происходит в насыщенном растворе карбонатных солей щелочных металлов, обладающих низкой температурой плавления. Раствор нагревают до рабочей температуры и поддерживается в этих пределах для обеспечения процесса насыщения изделия углеродом.

Для жидкой цементации используют специальные соляные ванны со следующим составом жидкого карбюризатора:

- 78–85 % – углекислая натриевая соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;
- 10–15 % – поваренная соль  $\text{NaCl}$ ;
- 6–8 % – карбид кремния  $\text{SiC}$ .

Во время жидкой цементации протекают следующие реакции:



Процесс цементации в соляной ванне предполагает, что её приходится освежать каждые три часа. Для этого в состав жидкого карбюризатора вводят 0,5 % карбида кремния, а также, если понадобится, то дополняют углекислый натрий.

Недостаток способа заключается в том, что каждые полтора месяца такая ванна нуждается в полной замене. Кроме того, цементацию в жидкой среде нецелесообразно осуществлять, когда необходимо выполнить насыщение поверхности обрабатываемой детали углеродом на глубину больше 0,2 мм, поскольку глубина проникновения углерода не превышает 0,5 мм, что является еще одним недостатком.

Преимущественно к ваннам жидкой цементации прибегают для мелких деталей с целью получения небольшого слоя цементации, когда необходимо обработать презентационные, либо тонкостенные изделия.

После цементации производится закалка и низкий отпуск. Этот вид цементации особенно выгоден быстротой процесса. Применяется он в основном в массовом производстве [40–42].

### *3.2.1.5. Цементация в вакууме*

При вакуумной цементации деталей процесс насыщения их поверхностного слоя сталей углеродом для повышения твердости, износостойкости и усталости деталей происходит при низком давлении –20 мбар (0,019 атм.) и менее. При этом

процессе в качестве науглероживающей среды в данном процессе чаще всего используется ацетилен –  $C_2H_2$ . Существуют технологии, позволяющие проводить цементацию при низком давлении в среде пропана ( $C_3H_8$ ) и этилена ( $C_2H_4$ ) [43].

Охлаждение после цементации может осуществляться как в потоке нейтрального или инертного газа, так и в масле.

Основное преимущество вакуумной цементации по сравнению с газовой – коммерческое. При низком давлении и высокой температуре снижается время процесса. Это достигается за счет более высокого массообмена между углеродом и поверхностью детали.

Кроме того, процесс может быть еще более быстрым при повышении температуры цементации. В ряде случаев удавалось снизить время цементации на слой 0,9 с 11 часов при газовой цементации до 4,5 часов при вакуумной. Но повышение температуры может вызвать рост зерна аустенита у цементуемых низколегированных сталей. Это может существенно отразиться на твердости и усталостных характеристиках обрабатываемых деталей.

В плане сокращения времени процесса очень привлекательной представляется вакуумная цементация мелкозернистых микролегированных сталей с титаном, бором или ниобием. Как показывает практика зарубежных предприятий, замена углеродистой низколегированной стали на мелкозернистую увеличит конечную себестоимость обработки 1 т изделий, но сокращение времени цементации при помощи повышения температуры процесса позволит компенсировать теку-

щие затраты и даже приносить прибыль в виде повышения ресурса работы изделий из таких сталей.

Есть еще ряд значительных преимуществ вакуумной цементации перед газовой:

- отсутствие окисления и обезуглероживания поверхности стали;
- улучшение однородности слоя по сечению детали даже для сложных внутренних отверстий;
- отсутствие выпадения сажи на деталях и стенках печи более низкие коробления после цементации за счет отсутствия теплового удара при разогреве. Также эти коробления можно снизить с помощью контролируемых выдержек при нагреве и контролируемого подстуживания перед закалкой;
- возможность автоматизации и компьютерного регулирования процесса.

Вакуумная цементация, как и любой процесс металлообработки, не лишена недостатков. Дело в том, что ацетилен, который используется при цементации, поступает в печь из баллонов – сосудов Дьюара, где он находится в растворенном состоянии. В качестве растворителя обычно используется ацетон. Растворение ацетилена необходимо для его безопасной транспортировки и хранения. При поступлении в печь, ацетилен затягивает за собой ацетон, что вызывает появление нежелательных примесей в цементационной среде. Это может приводить к образованию разных отрицательных структур на поверхности металла.

Также из недостатков вакуумной цементации можно отметить сложность обслуживания оборудования между про-

цессами. Вакуумная цементация относится к светлым процессам термообработки, поэтому наличие лишних примесей в рабочей зоне недопустимо. Эти примеси могут появиться из воздуха, который конденсируется на рабочих стенках печи между процессами цементации. Или наоборот, некоторые газы, используемые при процессе, имеют больший вес по сравнению с воздухом, поэтому они могут осаждаться в нижних частях рабочей камеры. Для устранения таких рисков используют специальные чистящие устройства: щетки, пылесосы, системы продувки рабочей зоны.

Производители вакуумного оборудования часто предлагают печи с совмещенным масляным закалочным баком, интегрированным с печью нагрева или соединённого с ней транспортной системой. Такая конструкция подразумевает использование в качестве закалочной среды специального вакуумного масла, которое подвергается специальной очистке для предотвращения попадания влаги и примесей в рабочую камеру печи. Вакуумное масло имеет достаточно высокую стоимость, что обусловлено, прежде всего, стоимостью дополнительной очистки и низкими объёмами продаж на российском рынке, как самого вакуумного масла, так и вакуумных печей [44–45].

Несмотря на имеющиеся недостатки, вакуумная цементация – наиболее востребованный процесс упрочнения нагруженных деталей машин высокой эксплуатационной надёжности. Одних только зубчатых колес для удовлетворения потребностей транспортных систем требуется упрочнять ежемесячно несколько сотен тысяч.

Учитывая широкие масштабы промышленного использования цементации, даже незначительное ее совершенствование способно привести к заметному технико-экономическому эффекту, способных оказать решающее влияние на прочность и надежность деталей машин, особое место занимает вакуумная цементация – цементация при низком (4–15 ГПа) давлении, функцию технологической атмосферы в которой выполняет ацетилен ( $C_2H_2$ ). Технологическая атмосфера из ацетилена оказалась эффективной средой для качественного науглероживания деталей из низколегированных сталей марок 20ХНМ, 19ХГН, 20ХГР и др. (ГОСТ 4543), которые широко используют для деталей машин разных отраслей машиностроения [46].

Скорость адсорбционно-диссоционных процессов в атмосфере ацетилена настолько велика, что уже в первые минуты поверхность металла заполняется атомами углерода. На насыщаемой поверхности образуется почти сплошной углеродный слой. В таких условиях наилучшим способом проведения насыщения является циклическое чередование активных стадий (стадий насыщения), при которых ацетилен поступает в вакуумную камеру, и пассивных стадий, при которых ацетилен в камеру не подается.

Результаты металлографических исследований (рис. 3.12 [46]) показывают, что после подачи ацетилена в течение 3 или 5 минут поверхность стали покрывается тонким углеродным слоем в виде сажистого углерода и углеродных пленок (рис. 3.12, а, б [46]).

После десятиминутной пассивной (диффузионной) стадии углеродный слой практически полностью растворяется (рис. 3.12, г [46]), обогащая твердый раствор стали. В следующих циклах процессы повторяются – углеродный слой возобновляется на активной стадии цикла и частично или полностью растворяется на пассивной стадии. Важно, что образование углеродного слоя не прекращает диссоциацию ацетилена. От цикла к циклу углеродный слой утолщается (рис. 3.12, в [46]).

Образование химически активного сажистого углерода создает на начальной стадии насыщения в тонком науглероживаемом слое высокий градиент концентрации, обеспечивая высокий диффузионный поток  $J = D(\partial C/\partial x)$  и ускорение формирования слоя. Исследования показывают, что после науглероживания стали 20ХГР при температуре 940 °С в течение двух минут толщина цементованного слоя составляет 0,12 мм, а концентрация углерода в аустените в его приповерхностной зоне составляет 0,59 %. По мере науглероживания градиент концентрации уменьшается и скорость роста слоя снижается. Средняя скорость роста цементованного слоя составляет 0,15–0,25 мм/ч, что примерно в 1,5 раза выше, чем при обычной газовой цементации; продолжительность науглероживания для формирования слоя толщиной 0,8–1,0 мм составляет 5,0–6,5 ч.

С отмеченным достоинством необходимо учитывать важную особенность вакуумной цементации. Она заключается в том, что углеродный слой из 100 % С не определяет углеродный потенциал газовой среды.



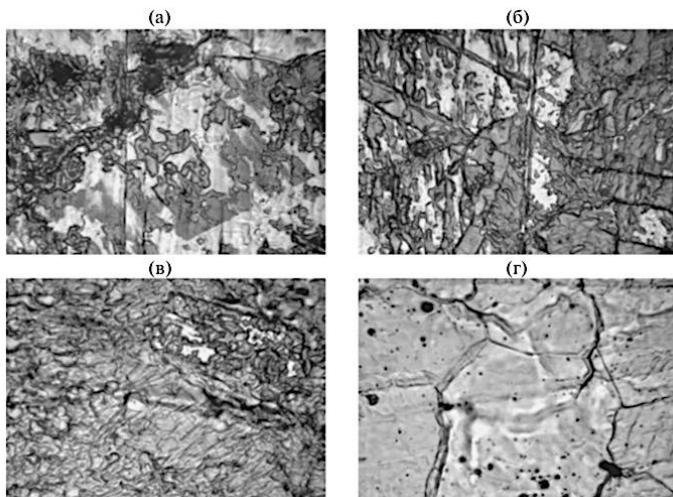


Рис. 3.12 – Структура поверхности стали 20ХГР после вакуумной цементации ( $t_{ц} = 940 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) [46]:  
 (а) – насыщение 3 мин; (б) – насыщение 5 мин; (в) – насыщение 5 мин, рассасывание 10 мин и насыщение 5 мин; (г) – насыщение 5 мин, рассасывание 10 мин, насыщение 5 мин и рассасывание 10 мин;  $\times 840$ .

Углеродный потенциал (активность атмосферы), согласно [47], – величина концентрации углерода, устанавливающейся на поверхности металла при достижении равновесия с газовой средой. Этот слой выполняет функцию посредника в передаче углерода из газовой среды на насыщаемую поверхность. Газовая среда всегда находится вдали от равновесия с насыщаемой поверхностью. Её углеродный потенциал (термодинамическая активность) многократно превышает активность углерода в твёрдом растворе и, как следствие, требуемую концентрацию углерода на поверхности стали. В этих условиях углеродный потенциал газовой среды теряет свойство фактора контроля и управления процессом науглероживания. При такой особенности возникают трудности в обеспече-

нии заданной насыщенности диффузионного слоя углеродом. Процесс приходится контролировать по технологическим факторам, оптимальные значения которых необходимо устанавливать экспериментальным путем.

При проведении вакуумной цементации технологические факторы разделяют на две группы:

– условно постоянные – температура, давление, расход ацетилена, поддерживаемые в процессе насыщения на постоянном уровне;

– управляющие – время диффузионного насыщения и режим циклической подачи ацетилена.

Температура – важный технологический фактор, диапазон выбора которого достаточно широк: от 880 до 980 °С. При повышении температуры сокращается продолжительность процесса, но возможно укрупнение зерна, повышение хрупкости цементованного слоя. Для легированных сталей, являющихся природномелкозернистыми, допустимо проведение насыщения при температурах 920–940 °С.

Давление в пределах 5–15 ГПа по результатам науглероживания не оказывает влияния на степень и скорость заполнения поверхности атомами углерода и, как следствие, на кинетику науглероживания.

Расход ацетилена должен обеспечивать заданную насыщенность цементованного слоя с учетом площади насыщаемой поверхности. Его определяют достаточно приблизительно на основе сравнения фактического (поступающего) объема газа и расчетного (требуемого). Расчеты показывают, что коэффициент полезного использования углеводорода со-

ставляет 50 %. Это свидетельствует о достаточно высоком КПД процесса. Расход ацетилена величиной  $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$  достаточен для обработки садки деталей с площадью насыщаемой поверхности  $> 10 \text{ м}^2$ .

Основная задача при разработке режимов вакуумной цементации сводится к определению временного режима подачи ацетилена.

Время науглероживания  $\tau$  назначают в зависимости от требуемой эффективной толщины цементованного слоя  $h_{\text{эф}}$  (слоя с  $C \geq 0,4\%$ ), используя известное соотношение:

$$h_{\text{эф}} = k \cdot \tau^{1/2},$$

где  $k$  – кинетический коэффициент, определяемый экспериментально.

Установлено, что для исследуемой группы сталей значение кинетического коэффициента  $k$  составляет величину от 0,42 до 0,43.

Для формирования слоя с эффективной толщиной 1,0 мм требуется величина времени диффузионного насыщения  $\tau$ , вычисляемая как:  $\tau = (h/k)^2 = (1,0/0,43)^2 \approx 5,4 \text{ ч}$  (324 мин).

При выбранной температуре процесса и времени науглероживания результат обработки определяет временной режим циклической подачи ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$ , параметрами которого являются:

- время активной стадии цикла  $\tau_a$ ; время пассивной (диффузионной) стадии цикла  $\tau_n$ ;
- суммарное время активных стадий циклов  $\Sigma\tau_a$ ;
- суммарное время пассивных стадий циклов  $\Sigma\tau_n$ ;
- число циклов  $n$ .

На практике применяют две схемы режима подачи ацетилена:

– простую или периодическую:  $n(\tau_a/\tau_{п1})$ , например, 20(4/12);

– сложную или аperiodическую:  $n_1(\tau_{a1}/\tau_{п1}) + n_2(\tau_{a2}/\tau_{п2})$ , например, 10(5/10) + 5(5/30).

При определении временного режима подачи ацетилена важно учитывать изменение строения углеродного слоя. Анализ показывает, что при температурных условиях вакуумной цементации на насыщаемой поверхности способны образовываться сажистый углерод (аморфная форма) и пироуглерод в виде частично кристаллических форм – базисных лент и турбостратных плоских кристаллов (пакетов).

Базисные ленты, согласно [47–48], состоят из углеродных слоев в виде гексагональных сеток с большим межатомным расстоянием между ними. Турбостратные плоские кристаллы имеют более высокую структурную организацию в виде слоев гексагональных сеток без трехмерной упорядоченности.

Можно считать, что в начале процесса на поверхности образуется полислой сажистого углерода, который легко растворяется в металле. В дальнейшем в период активных стадий выделяются новые порции сажи, из которой образуются частично кристаллические формы углерода с низкой каталитической активностью и более труднорастворимые в металле. Развитие подобных процессов характеризует изменение строения углеродного слоя (см. рис. 3.12).

Исходя из отмеченных особенностей можно сделать вывод, что для обеспечения высокой скорости диффузионного насыщения, целесообразно назначать малое время активной стадии ( $\tau_a$  от двух до пяти мин) с тем, чтобы образовавшийся на поверхности углеродный слой в основном состоял из аморфной составляющей, поэтому практически полностью растворялся на диффузионной стадии цикла. Такой вывод подтверждают результаты диффузионного насыщения в виде концентрационных кривых при послойном анализе науглероженных образцов из стали 20ХГР [46]. Вакуумная цементация образцов проведена при температуре 940 °С в течение 300 мин. В случае применения трёх вариантов временного режима подачи ацетилена получены следующие результаты (рис. 3.13, [46]).

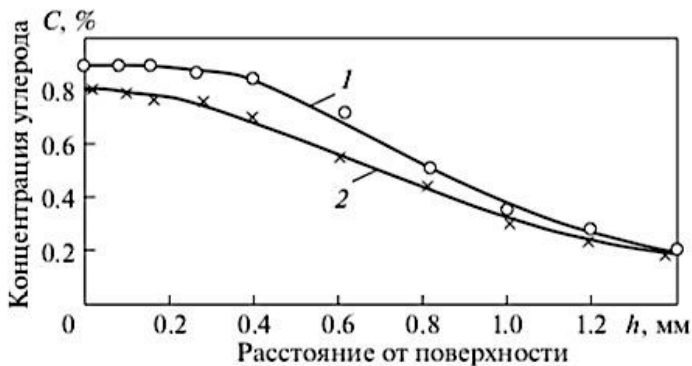


Рис. 3.13 – Распределение концентрации углерода по толщине  $h$  диффузионного слоя стали 20ХГР после вакуумной цементации (940 °С, 300 мин) при постоянном отношении  $\tau_a/\tau_n = 1:5$  и разном времени активной стадии: 1 –  $\tau_a = 2$  мин; 2 –  $\tau_a = 5$  мин.

В первом варианте использованы два режима циклической подачи ацетилена с одинаковым отношением  $\tau_a/\tau_n = 1:5$ . Из сравнения концентрационных кривых на рис. 3.13 следует,

что при циклической подаче ацетилена по режиму 25(2/10) насыщенность углеродом слоя выше, чем при обработке по режиму 10(5/25).

Есть основания предполагать, что науглероживание при малом времени активной стадии насыщения ( $\tau_a = 2$  мин), образовавшийся на поверхности углеродный слой успевает растворяться за последующие 10 минут диффузионной стадии цикла. При длительности активной стадии 5 мин и диффузионной стадии 25 мин насыщенность диффузионного слоя заметно меньше. Вероятная причина – образование на поверхности более толстого углеродного слоя, преимущественно состоящего из частично кристаллической формы углерода.

Оценка влияния времени диффузионной стадии, и как следствие отношение продолжительности стадий циклов  $\tau_a/\tau_n$ , которое составляло 1:3; 1:5 и 1:10, с использованием режимов 38(2/6); 25(2/10); 14(2/20) позволила установить, что наиболее насыщенным формируется слой при отношении длительности стадий  $\tau_a/\tau_n = 1:3$  и наибольшем числе циклов (рис. 3.14, [46]).

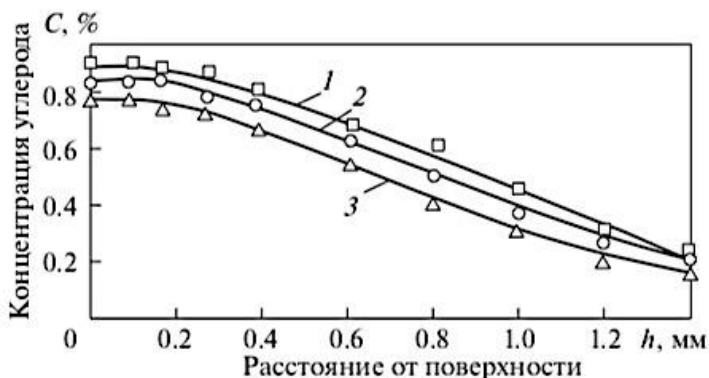


Рис. 3.14 – Распределение концентрации углерода по толщине  $h$  диффузионного слоя стали 20ХГР после вакуумной цементации

(940 °С, 300 мин) при постоянном времени активной стадии  $\tau_a = 2$  мин и разном отношении  $\tau_a/\tau_n$  1 – 1:3; 2 – 1:5; 3 – 1:10

Возможно, что на каждом цикле шести минут оказывается достаточным для полного растворения тонкого углеродного слоя из аморфной составляющей.

При сложных (апериодических) режимах циклической подачи ацетилена, в которых общее количество циклов было разбито на 2 или 3 группы, например,  $18(2/6) + 7(2/20)$ ;  $15(2/4) + 13(2/8) + 5(2/14)$ ;  $9(5/10) + 5(5/20) + 1(5/35)$  и др. (всего 15 вариантов с разным количеством циклов и продолжительностью стадий) преследовалась оценка:

– обеспечения активного науглероживания приповерхностной зоны слоя (назначение первой группы циклов);

– создания условий для диффузионного отвода углерода от поверхности (назначение второй и третьей групп.

Анализ полученных концентрационных кривых углерода показал:

1. Время активных стадий  $\tau_a$  как и при простых циклах целесообразно принимать равным от 2 до 5 мин.

2. Предпочтительны сложные циклы, содержащие 3 последних цикла с увеличенной стадией диффузии  $\tau_d$ . Они обеспечивают распределение концентрации углерода с горизонтальной площадкой в приповерхностной части диффузионного слоя.

3. Основным управляющим параметром сложного циклического режима может служить суммарное время стадий насыщения  $\Sigma\tau_a$ , от величины которого зависит отношение продолжительности стадий  $\Sigma\tau_a:\Sigma\tau_d$ .

Режимы циклирования при значениях  $\Sigma\tau_a$  от 66 до 70 (с отношением  $\Sigma\tau_a:\Sigma\tau_d$ , близким к 1:3) обеспечивают за время насыщения  $\tau_{\text{общ}} = 300$  мин требуемые параметры цементованного слоя:  $C_{\text{пов}} = 0,80\text{--}0,90\%$ ,  $h_{\text{эф}} = 0,85\text{--}0,90$  мм. Вид концентрационных кривых подобен приведенным на рис. 3.12 и 3.13 [46].

Проведенные исследования дают основания считать, что, несмотря на отсутствие возможности контролировать и управлять углеродным потенциалом газовой среды, технология вакуумной цементации способна обеспечивать формирование цементованного слоя в соответствии с техническими требованиями. Важно учитывать также высокий (50–70 %) показатель полезного использования углерода газовой среды при ничтожно малом её расходе. Практически снимаются проблемы с выбросом вредных газов.

Преимущества вакуумной цементации дополняет сочетание с «сухой» закалкой – закалкой в газовом потоке. Детали выходят чистыми с допустимыми деформациями. Исключается применение охлаждающего масла, моющих сред и необходимость их утилизации. Малые деформации деталей уменьшают или исключают механообработку упрочненных деталей. Комплекс достоинств вакуумной цементации указывает на то, что новый процесс перспективен для широкого использования цементуемых деталей, имеющих массовое применение и отвечающих за надежность, безопасность и долговечность машин и механизмов. Не без недооценки имеющихся недостатков вакуумная цементация, тем не менее, выводы следующие:



1. В условиях вакуумной цементации формирование цементованного слоя происходит в результате диффузионного растворения тонкого углеродного слоя, образующегося в результате каталитического разложения ацетилена на поверхности металла. Из-за высокой активности газовой среды сокращается время обработки, расход газа, но исключается возможность управления процессом науглероживания по углеродному потенциалу.

2. Процесс вакуумной цементации рекомендуется контролировать по технологическим факторам с учетом изменения строения углеродного слоя, оказывающего непосредственное влияние на процесс формирования диффузионного слоя.

3. Для обеспечения требуемых характеристик диффузионного слоя предложены рекомендации по определению временного режима подачи ацетилена в рабочую камеру, включая выбор времени стадии насыщения  $\tau_n$  и диффузионной стадии  $\tau_d$  цикла, от которых зависят соотношение  $\tau_n/\tau_d$  и число циклов.

### 3.3. Азотирование

Альтернативой наиболее часто используемого процесса цементации с последующей закалкой для повышения износостойкости высоконагруженных взаимодействующих поверхностей деталей коробок передач ДВС автомобильного транспорта является поверхностное упрочнение методом азотирования – обогащения посредством термохимической диффузии поверхностного слоя деталей азотом. Азот при этом вступает во взаимодействие с основным металлом и легирующими элементами, образуя химические соединения [49].

В результате азотирования в поверхностной зоне детали возникает азотированный слой с внешней областью и внутренней областью диффузии (т.н. связующий слой – СС и т.н. зона диффузии – ЗД соответственно).

Благодаря твёрдости азотированного слоя и возникающим в нём напряжениям увеличиваются износостойкость, коррозионностойкость и сопротивляемость длительным нагрузкам, вне зависимости от прочностных характеристик детали. При этом существенным преимуществом азотирования по сравнению с цементацией является то, что для диффузии азота в сталь необходимы температуры, эквивалентные температурам отпуска для улучшаемых сталей. Структурные превращения и связанные с ними коробления, изменение размеров и прочности при азотировании существенно ниже. Кроме того, после азотирования, как правило, не требуется дополнительная обработка для снижения внутренних напряжений и получения необходимой структуры, а также дополнительная механическая обработка. В сравнении с цементацией азотирование имеет несколько веских преимуществ, которое сделало его основным способом улучшения показателей стали. Азотированный слой обладает высоким показателем твердости без дополнительной термообработки. Кроме того, после азотирования размер обрабатываемой детали остается практически неизменным. В отличие от цементационного процесса, его можно применить к готовым изделиям, которые прошли термическую закалку с высоким отпуском и отшлифованы до окончательных форм. После азотирования детали полностью готовы к чистовой полировке и другой обработке.

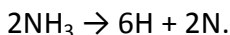
Азотирование – это обработка стали в процессе её нагрева в среде высокого содержания аммиака. Вследствие этого поверхность стали насыщается азотом и приобретает следующие качества:

- улучшается износостойкость деталей из металла за счет повышения индекса твердости их поверхностного слоя;
- растет выносливость или усталостной прочности стальных изделий;
- обработанный материал приобретает стойкую антикоррозионную защиту, которая сохраняется при контакте с водой, воздухом и паровоздушной средой.

Результаты азотирования намного ценнее в плане дальнейшей эксплуатации, нежели показатели изделия после цементации. Так, слой после цементации может сохранять стабильные показатели твердости при температуре не более 225 °С, а слой с азотом – до 550–600 °С. Причиной тому служит сам механизм азотирования, вследствие которого образуется поверхностный слой, который в 1,5–2 раза прочнее, чем после закалки и той же цементации.

Процедура азотирования происходит при 500–600 °С в герметично закрытой реторте (муфели) из железа, которая внедряется в печь. Ее разогревают до температуры соответствующей выбранному режиму и выдерживается необходимое время. В муфел, который являет собой контейнер, закладывают стальные изделия, которые будут подвержены азотированию. В реторту из баллона непрерывно под определенным давлением запускается аммиак. Внутри неё аммиак, имеющий

в своей молекуле азот, под действием температуры начинает диссоциацию (разложение) по следующей формуле:



Полученный в результате этой реакции разложения атомарный азот проникает в металл путем диффузии, что приводит к образованию нитридов на поверхности подвергаемых азотированию изделий. Образующиеся при этом нитриды и их твердые растворы характеризуются повышенной твердостью. По окончании процедуры азотирования печь плавно охлаждается вместе с потоком аммиака. Такой подход закрепляет эффект по твердости слоя, не давая поверхности окислиться.

Нитридный слой, формирующийся на поверхности металла в процессе азотирования, может иметь толщину в интервале 0,3–0,6 мм. Этого вполне достаточно для того, чтобы наделять изделие требуемыми прочностными характеристиками. Обработанную по такой технологии сталь можно не подвергать никаким дополнительным методам обработки.

Схема формирования нитридного слоя, обогащенного азотом, весьма сложна, но хорошо изучена металлургами (рис. 3.15, [50]), включая:

- условия процесса образования насыщающих атомов (ионов) атомарного азота;
- состояние насыщающей среды: прямоточное, прямоточно-последовательное для газового состояния; электролизное и безэлектролизное для жидкого состояния; электрического поля для ионного состояния;

– процессы высоко-, средне- и низкотемпературного азотирования при температуре  $T > 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в интервале  $590\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $< 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно;

– фазовый состав формирующегося слоя, обогащенного азотом: азотистого мартенсита,  $\alpha$ -фазы,  $(\gamma+\alpha)$ -фазы,  $(\varepsilon+\gamma+\alpha)$ -фазы и  $(\varepsilon+\gamma'+\gamma+\alpha)$ -фазы;

– влияние среды: очищенных газов и их смесей  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{N}_3 + \text{H}_2$  и др.

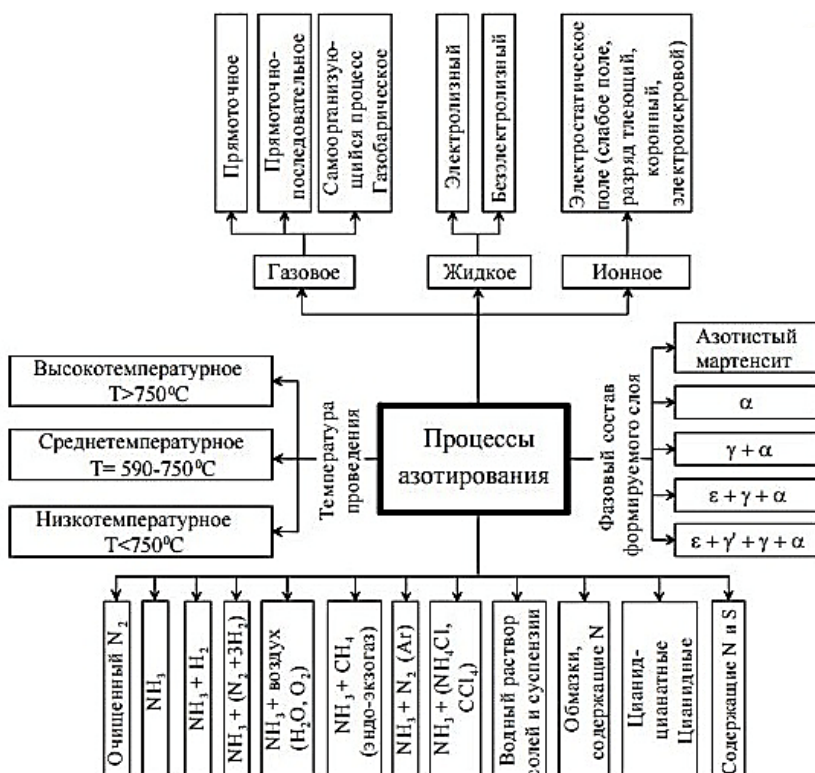


Рис. 3.15 – Классификация процессов азотирования [50]

В поверхностном слое сложное строение структуры которого образуется в соответствии с диаграммой состояния Fe–N вследствие диффузии азота в подвергнутых азотированию изделиях), наблюдается возникновение следующих нитридных фаз [60]:

- твердый раствор  $\text{Fe}_3\text{N}$  ( $\epsilon$ -фаза) с долей азота 8,0–11,2 %;
- твердый раствор  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ -фаза) с долей азота 5,7–6,1 %;
- эвтектоид (+) броунит с долей азота около 2,35 %;
- раствор азота, формирующийся в  $\alpha$ -железе ( $\alpha$ -фаза – азотистый феррит с долей азота около 0,12 %).

Дополнительную  $\alpha$ -фазу с иглами нитрида  $\text{Fe}_4\text{N}$  можно наблюдать при доведении процесса азотирования изделий до температуры, которая превышает 591 °С (рис. 3.16, [60]). Когда она достигает лимита насыщения, это порождает следующую фазу. Эвтектоидный распад производит 2,35 % азота.

Основными факторами, которые оказывают влияние на азотирование, являются:

- температура, при которой выполняется такая технологическая операция;
- давление газа, подаваемого в муфель;
- продолжительность выдержки детали в печи (рис. 3.17, [60]).

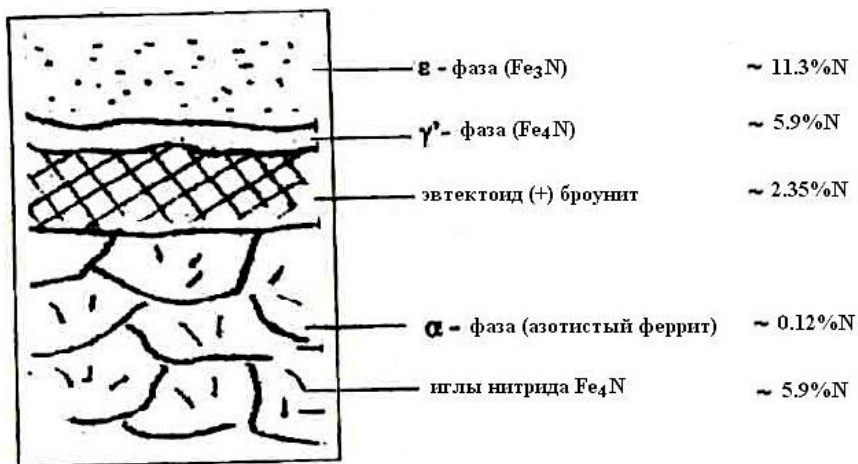


Рис. 3.16 - Схема структуры азотированного слоя [60]

На эффективность протекания такого процесса также оказывает влияние степень диссоциации аммиака, которая, как правило, находится в интервале 15–45 %. При повышении температуры азотирования твердость формируемого слоя снижается, но процесс диффузии азота в структуру металла ускоряется. Снижение твердости поверхностного слоя металла при его азотировании происходит из-за коагуляции нитридов легирующих элементов, входящих в его состав.

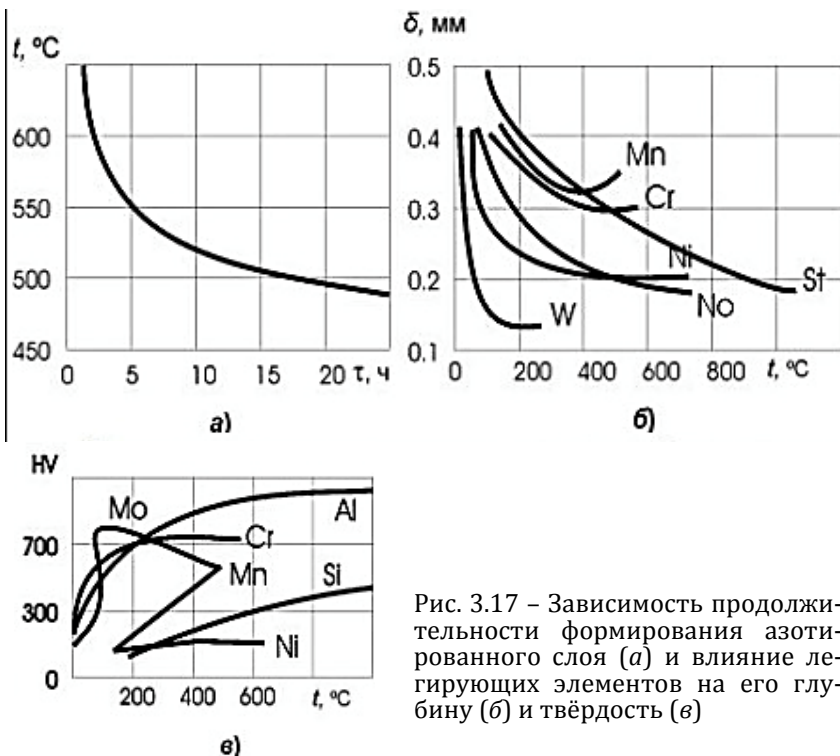


Рис. 3.17 – Зависимость продолжительности формирования азотированного слоя (а) и влияние легирующих элементов на его глубину (б) и твёрдость (в)

Для ускорения процесса азотирования и повышения его эффективности применяют двухэтапную схему его выполнения. Первый этап азотирования при использовании такой схемы выполняют при температуре  $\leq 525$  °С. Это позволяет придать поверхностному слою стального изделия высокую твердость.

Для выполнения второго этапа процедуры азотирования и повышения его эффективности деталь нагревают до температуры 600–620 °С, при этом глубина азотированного слоя достигает требуемых значений, а сам процесс ускоряется практически в два раза. Твердость поверхностного слоя сталь-



ного изделия, обработанного по такой технологии, не ниже, чем прошедших обработку по одноступенчатой методике.

Обработке по технологии азотирования могут подвергаться как углеродистые, так и легированные стали, характеризующихся содержанием углерода в пределах 0,3–0,5 %. Максимального эффекта при использовании такой технологической операции удастся добиться в том случае, если ей подвергаются стали, в химический состав которых входят легирующие элементы, формирующие твердые и термостойкие нитриды. К таким элементам, в частности, относятся молибден, алюминий, хром и другие металлы, обладающие подобными характеристиками. Стали, содержащие молибден, не подвержены такому негативному явлению, как отпускная хрупкость, которая возникает при медленном остывании стального изделия. После азотирования стали различных марок приобретают твердость, представленную в табл. 3.4.

Легирующие элементы, находящиеся в химическом составе стали, увеличивают твердость азотированного слоя, но вместе с тем уменьшают его толщину. Наиболее активно на толщину азотируемого слоя оказывают влияние такие химические элементы, как вольфрам, молибден, хром и никель.

Таблица 3.4

**Твёрдость стали после азотирования**

Стали	Твердость, HV
Углеродистые	200–250
Легированные	600–800
<u>Нитраллои</u>	≥1200

Для выполнения азотирования могут использоваться различные типы рабочих сред. Наиболее распространенной из

них является газовая среда, состоящая на 50:50 % из аммиака и пропана или из аммиака и эндогаза в такой же пропорции. Процесс азотирования в такой среде выполняется при температуре 570 °С. При этом изделие подвергается воздействию газовой среды на протяжении 3 часов. Азотированный слой, создаваемый при использовании такой рабочей среды, имеет небольшую толщину, но высокую прочность и износостойкость.

Большое распространение в последнее время получает метод ионно-плазменного азотирования, выполняемого в азотосодержащей разряженной среде. Отличительной особенностью ионно-плазменного азотирования, которое также называют обработкой при тлеющем разряде, является то, что обрабатываемую деталь и муфель подключают к источнику электрического тока, при этом изделие выступает в качестве отрицательно заряженного электрода, а муфель – в роли положительно заряженного. В результате между деталью и муфелем формируется поток ионов – своего рода плазма, состоящая из  $N_2$  или  $NH_3$ , за счет которой происходят и нагрев обрабатываемой поверхности, и её эффективное насыщение необходимым количеством азота.

В сравнении с широко используемыми способами упрочняющей химико-термической обработки стальных деталей такими как цементация, нитроцементация, цианирование и газовое азотирование в печах, метод ИПА имеет следующие основные преимущества [51]:

- более высокая поверхностная твердость азотированных деталей;

- отсутствие деформации деталей после обработки и высокая чистота поверхности;
- повышение предела выносливости и увеличение износостойкости обработанных деталей;
- более низкая температура обработки, благодаря чему в стали не происходит структурных превращений;
- возможность обработки глухих и сквозных отверстий;
- сохранение твердости азотированного слоя после нагрева до 600–650 °С;
- возможность получения слоев заданного состава;
- возможность обработки изделий неограниченных размеров и форм;
- отсутствие загрязнения окружающей среды;
- повышение культуры производства;
- снижение себестоимости обработки в несколько раз.

Преимущества ИПА проявляются и в существенном сокращении основных издержек производства. Так, например, по сравнению с газовым азотированием в печах, ИПА обеспечивает:

- сокращение продолжительности обработки в 2–5 раз, как за счет снижения времени нагрева и охлаждения садки, так и за счет уменьшения времени изотермической выдержки;
- снижение хрупкости упрочненного слоя;
- сокращение расхода рабочих газов в 20–100 раз;
- сокращение расхода электроэнергии 1,5–3 раза;
- исключение операции депассивации;
- снижение деформации настолько, чтобы исключить финишную шлифовку;

- простота и надежность экранной защиты от азотирования неупрочняемых поверхностей;
- улучшение санитарно-гигиенических условий производства;
- полное соответствие технологии всем современным требованиям по охране окружающей среды.

По сравнению с закалкой обработка методом ионно-плазменного азотирования позволяет:

- исключить деформации;
- увеличить ресурс работы азотированной поверхности в 2–5 раз.

Применение метода ионно-плазменного азотирования вместо цементации, нитроцементации, газового или жидкостного азотирования, объёмной или закалки токами высокой частоты позволяет сэкономить основное оборудование и производственные площади, снизить станочные и транспортные затраты, уменьшить расход электроэнергии и активных газовых сред.

Ионно-плазменное азотирование проходит в два этапа:

- очищение поверхности заготовки путем распыления катода;
- непосредственное насыщение стали азотом.

Основное преимущество метода в том, что при ионно-плазменном насыщении процесс можно ускорить в несколько раз.

Кроме традиционного и ионно-плазменного азотирования процесс насыщения поверхности стали азотом может выполняться в жидкой среде. В качестве рабочей среды, кото-

рая имеет температуру нагрева порядка 570 °С, в таких случаях используется расплав цианистых солей. Время азотирования, выполняемого в жидкой рабочей среде, может составлять от 30 до 180 минут. Процесс азотирования в расплаве солей благодаря короткому времени процесса является очень гибким. Этот метод наиболее выгоден в тех случаях, когда на первом месте стоит повышение износо- и коррозионностойкости обрабатываемых поверхностей. Однако некоторые, более и менее значимые недостатки этого процесса, ограничивают применение данного метода, в особенности для больших деталей:

- большие затраты на мойку после азотирования, восстановление и удаление соли и моечного раствора, а также существенные затраты энергии при работе ванны, что ограничивает размер ванны;

- температура обработки сильно ограничена;

- частичное азотирование трудноосуществимо.

Такой метод имеет высокую эффективность, но гораздо реже применяется по причине опасности для здоровья и высоких материально-технических затрат.

У азотирования существуют и свои недостатки, состоящие в дороговизне и длительности его проведения. Так, при температурах в 500 °С азот проникает на 0,01 мм (или менее) за каждый час. Исходя из этого факта, общее время всего процесса порой доходит до 60 часов.

Обзор параметров различных способов азотирования (табл. 3.5, [52]) свидетельствует о достоинствах и недостатках, которые должны приниматься во внимание при выборе азо-

тирования как альтернативы цементации в зависимости от требуемых параметров детали и достигаемых свойств в процессе азотирования.

### 3.4. Борирование

Борирование – процесс ХТО, диффузионного насыщения поверхности металлов и сплавов бором при нагреве и выдержке в химически активной среде для повышения твёрдости (до 1800–2000 HV), соответственно износостойкости сталей, их коррозионной стойкости в различных агрессивных средах, окалинностойкости (до 800 °С) и теплостойкости.

В зависимости от способа борирования можно получить как однослойную, так и двухслойную поверхность стали. После борирования микроструктура стали выглядит как показано на рис. 3.18 [52].

Процесс борирования относится к перспективным методам ХТО.

Таблица 3.5

**Обзор способов азотирования**

Способ азотирования	Среда азотирования	Температура обработки, °С	Длительность обработки, ч	Результат
Расплав солей	Цианат/Цианит	(480) 560–580	0,2–3,0	Карбонитрид
Газ	NH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	510–540	20–120	Нитрид
		550–620	1,5–6,0	Карбонитрид
Плазма	N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	300–590	5,0–60	Нитрид
		500–590	0,2–6,0	Карбонитрид

В соответствии с классификационным признаком агрегатное состояние насыщающей среды при ХТО методы процессов борирования подразделяются на три основных метода:

- в твёрдых средах;
- в жидких средах;
- в газообразных средах.



Рис. 3.18 – Микроструктура стали после борирования

Борирование в обмазках (из паст) занимает промежуточное положение между борированием в твердых и жидких средах. В зависимости от состава обмазки, температуры процесса и способа нагрева этот способ борирования приближается к одному из них [53].

#### *3.4.1. Борирование в твёрдых средах*

В качестве насыщающих сред при борировании в твердых средах в герметизируемых контейнерах можно использовать порошки аморфного и кристаллического бора, карбида бора, ферробора, боридов переходных металлов. С целью предотвращения спекания порошков в них часто вводят инертные добавки ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$  и др.) в количестве от 20 до 60 %, а для ускорения процесса – активаторы ( $NaF$ ,  $AlF_3$ ,  $KBF_4$  и др.) в количестве 1–5 % от массы рабочей смеси.

Из известных рабочих смесей [54] для борирования в порошках предпочтение следует отдавать следующим смесям на основе карбида бора: 1) 100 %  $B_4C$ ; 2) 98,5–98 %  $B_4C$  + 1,5–2,0 %  $AlF_3$ .

Перед использованием компоненты порошковых смесей подсушивают, измельчают, просеивают, дозируют в необходимых количествах и смешивают. Карбид бора перед употреблением рекомендуется прокалить при температуре 350–400 °С в течение 1,5–2 ч. Отработанные смеси регенерируются путем добавления 20–30 % свежей смеси.

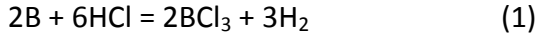
Для активирования процесс проводят в среде водорода, хлора, хлористого водорода или в смеси водорода и хлористого водорода. Кроме того, в состав шихты добавляют 2–5 % хлористого аммония. При нагревании в печи происходит его разложение [57]:



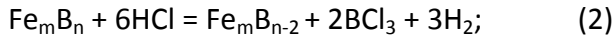
Выделяющиеся газы вытесняют из контейнера воздух и препятствуют окислению поверхности покрываемых деталей. В результате взаимодействия борсодержащей шихты с газовой средой образуются различные борводороды и хлориды бора, которые осуществляют перенос бора через газовую фазу на насыщаемую поверхность. Вследствие их диссоциации или восстановления водородом на поверхности насыщаемого изделия образуются активные атомы бора. Таким образом, насыщение происходит фактически из газовой фазы за счет следующих, одновременно протекающих процессов [57]:

– образование хлоридов бора в случае применения бора

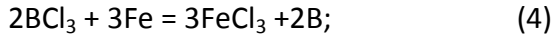
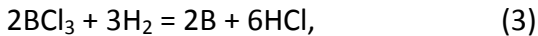




или в случае применения ферробора



– образования в результате реакций восстановления или замещения активных атомов бора

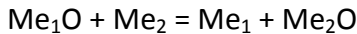


– образования на насыщаемой поверхности боридов



и отвод атомов из зоны реакции вглубь металла за счёт диффузии. Характер протекания реакций при насыщении различных металлов бором можно оценить следующим образом.

В общем случае для протекания реакции восстановления



необходимо, чтобы химическое сродство  $Me_2$  к окислителю было больше, чем у  $Me_1$ . Обычно за меру химического сродства принимается изменение изобарного потенциала  $\Delta Z$ :

$$\Delta Z = -RT \ln K_p,$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура на поверхности в районе контакта с шихтой;  $K_p$  – константа равновесия.

Насыщение обрабатываемых изделий бором проводят при температуре 900–1000 °С в течение 2–6 ч. Длительность выдержки выбирают исходя из требуемой толщины боридного слоя. Как показывает опыт, для большинства изделий боридный слой толщиной 80–150 мкм оказывается вполне достаточным. Длительность прогрева тигля устанавливается из расчета 30 мин на 100 мм сечения тигля.

После истечения времени выдержки контейнеры выгружают из печи, охлаждают на воздухе и распаковывают. С целью устранения припекания смеси к поверхности деталей их извлекают из контейнера при температуре не ниже 80 °С.

С уменьшением плотности борлирующей фазы и увеличением температуры процесса от 800 до 950 °С его скорость возрастает незначительно, поэтому для их интенсификации используют совместное насыщение поверхности сразу несколькими элементами или термоциклирование [56].

Если же температура процесса борирования превышает величину 1100 °С, то в виду начинающихся процессов высокотемпературной структурной перестройки в сталях, скорости борирования резко возрастают в 2–4 раза при увеличении температуры на каждые 15–20 °С, т.е. процесс переходит из диффузионной зоны в зону химической реакции. При температуре 1200–1300 °С за несколько минут получается толщина однофазного боридного слоя до 0,2–0,4 мм, согласно [55]. В этом случае нагрев детали осуществляется специальной термитной смесью в герметичном ящике, однако этот способ трудоёмок, мало технологичен и очень сложен для малого предприятия.

Выдержка образцов из стали 65Г в индукторе токов высокой частоты (ТВЧ) при температуре 1300–1350 °С в течение от 1 до 2 мин при использовании состава некоторых различных по составу смесей (табл. 3.6, [55]) для выявления особенностей высокоскоростного борирования с последующим их остыванием на воздухе позволила получить микроструктуру борированных слоёв, приведенных на рис. 3.19 и 3.20 [55].

Таблица 3.6

**Состав некоторых смесей  
для высокоскоростного борирования, %**

Смесь	Борирующий агент смеси	Активирующий агент смеси	Флюсующий агент смеси
Ia	B <sub>4</sub> C (84 %)	NH <sub>4</sub> Cl (6 %)	Ф1 (10 %)
IIa	B <sub>4</sub> C (84 %)	–	Ф1 (16 %)
IIIa	B (90 %)	CaF <sub>2</sub> (5 %)	Ф1 (5 %)

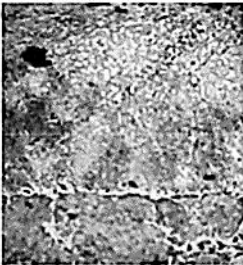
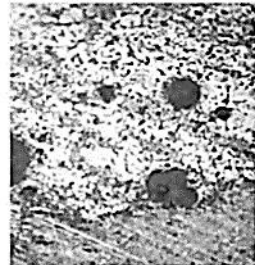
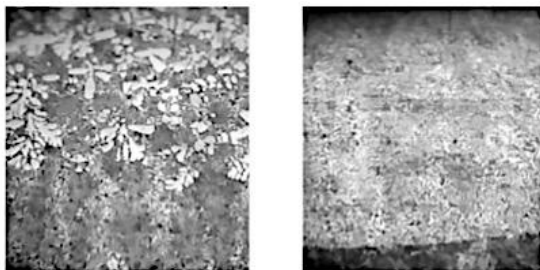
*a**б**в*

Рис. 3.19 – Микрофотографии (x250) борированных слоев на стали 65 Г, полученных за 1 мин из различных смесей: *a* – Ia, *б* – II, *в* – IIIa

При одинаковых температурных условиях и времени борирования структура и состояние границы полученных износостойких слоев сильно отличаются, но во всех случаях, в отличие от классических боридных иглообразных двухфазных слоев, образуется более стойкая в условиях тяжелого абразивного, знакопеременного и ударного износа пластичная боридная эвтектика.



*а*

*б*

Рис. 3.20 – Микрофотографии (x250) борированного слоя на стали 65 Г, полученного за 1 (*а*) и 2 (*б*) мин из смеси II

Так для смесей, содержащих в качестве борировующего агента одинаковое количество карбида бора, схожее количество флюсующегося компонента и отличающихся только наличием активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , способствующего усилению обратимых диффузионных и транспортных процессов, особенно при низких температурах, в начале процесса борирования, наблюдается образование мелкозернистой структуры эвтектических включений с микротвердостью не выше 700–750, толщиной слоя 0,16 мм и четко различимой границей раздела с основным металлом (рис. 3.19, *а*). Для аналогичной смеси II без этого активатора, наблюдается выраженный рост дендритов, островов и друз боридной фазы с микротвердостью до 1050–1120, толщиной слоя 0,28 мм и диффузной границей раздела боридного слоя с основным металлом (рис. 3.19, *б*). Самыми реакционноспособными оказались смеси на основе аморфного бора (рис. 3.19, *в*). В смеси IIIа, содержащей дополнительно 5 % активатора  $\text{CaF}_2$  и 5 % флюсующегося компонента, за 1 мин толщина слоя на стали 65 Г составила 0,88 мм, при микротвердости 2200–2300. Структура представляет собой переплавлен-

ную гомогенизированную железо-боридную эвтектику, образовавшуюся с такой скоростью, что из расплава при его затвердевании не успели выделиться шарики шлака.

Структура износостойкого покрытия, полученного при высокоскоростном одноминутном борировании стали 65 Г смесью II является метастабильной (рис. 3.20, а) и при борировании уже в течение 2 мин превращается в мелкозернистую структуру (рис. 3.20, б) с микротвердостью 2300–2400, причем толщина покрытия заметно не изменяется и становится четко различимой его граница раздела с основным металлом.

Высокие скорости и температуры нагрева поверхности стальных деталей, без опасности перегрева их более глубоких слоев, дают токи высокой частоты (ТВЧ). При совмещении процессов ХТО и кратковременного индукционного нагрева деталей до высоких температур удастся получить протяженные борированные слои на поверхности деталей, обеспечивающие им заданные показатели микротвердости.

Сравнительные показатели процессов борирования, цементации, азотирования и нитроцементации, включая величину твердости, дают основания для некоторых обобщений:

1. Преимущественную твердость борированных слоев по отношению к значениям, обеспечиваемых другими процессами ХТО (табл. 3.7, [55]).

2. Толщина диффузионного слоя в процессе борирования значительно меньше, чем в других процессах ХТО.

3. Борирование достаточно эффективный процесс и экономичный по сравнению с традиционными процессами ХТО.

Таблица 3.7

### Сравнительные показатели твёрдости

№№ п/п	Процесс ХТО	Твёрдость (HV)
1	Борирование	1800–2000
2	Цементация	500–700
3	Азотирование	300–350
4	Нитроцементация	570–690

#### 3.4.2. Газовое борирование

Газовое борирование проводят в специальных установках за счет разложения газообразных соединений бора: диборана ( $B_2H_6$ ), треххлористого бора ( $BCl_3$ ), трехбромистого бора ( $BBr_3$ ), триметила  $[(CH_3)_3B]$  и других веществ [55]. Чаще применяют диборан и треххлористый бор, который разбавляют водородом, аргоном, азотом или аммиаком [52]. Применение азота в качестве разбавителя сильно снижает взрывоопасность среды. Насыщение проводят при температурах 800–900 °С. Время выдержки составляет от 2 до 6 часов. Существенное влияние на результаты борирования оказывает избыточное давление насыщающей среды. При газовом борировании на углеродистых сталях формируется боридный слой толщиной 0,1–0,2 мм и твердостью 1800–2000 HV.

В технологическом отношении процесс газового борирования подобен процессам газовой цементации или азотирования. Борируемые детали собирают, как правило, на специальных приспособлениях и загружают в реакционную камеру, нагретую до заданной температуры, после чего реактор, герметизируя установку, продувают (3–5 мин) инертным газом и создают избыточное давление (200–400 мм.рт.ст.) [55]. По-

сле достижения указанного давления через инжекторный смеситель в реактор подают боросодержащий газ.

Наиболее часто для борирования применяют диборан и треххлористый бор, который разбавляют водородом, аргоном, очищенным азотом или аммиаком.

Наибольшая скорость процесса газового борирования наблюдается при использовании смесей  $B_2H_6$  и  $BCl_3$  с водородом (H). Соотношение диборана и H должно быть в пределах 1/25–1/225, а  $BCl_3$  и водорода – 1/15–1/20 [55]. Замена водорода азотом или аммиаком уменьшает скорость процесса, но уменьшает и его взрывоопасность, поэтому такую замену следует считать целесообразной.

Существенное влияние на результаты борирования оказывает скорость газового потока. Для каждой установки она подбирается индивидуально.

При рекомендованных режимах борирования на углеродистых сталях формируется боридный слой толщиной 50–200 мкм. По окончании процесса борирования подачу боросодержащего газа прекращают, а газ-разбавитель пропускают через установку еще 5–10 мин. По истечении указанного времени давление в реакторе уменьшают до атмосферного, прекращают подачу инертного газа, разгерметизируют установку и извлекают борированные детали.

### *3.4.3. Жидкостное (электролизное) борирование*

Электролизное борирование проводят на специальных установках, основными составными частями которых являются печь-ванна с металлическим тиглем, система питания посто-

янным током, система автоматического контроля и регулирования температуры. Такую разновидность ХТО – электролизное борирование – чаще проводят при электролизе расплавленной буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Процесс проводят в ваннах при температуре 930–950 °С, время выдержки – 2–6 часов.

Подготовленные к насыщению детали монтируют на специальных приспособлениях и подключают в цепь электролиза в качестве катода. Анодами служат графитовые (реже силитовые) стержни.

Перед началом процесса детали прогревают в электролите 10–30 мин, затем включают ток электролиза, величина которого устанавливается соответственно расчету  $1 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^3$  А/м<sup>2</sup> борлируемых деталей и приспособления, и ток защиты тигля  $1 \cdot 10^2$ – $2 \cdot 10^2$  А/м<sup>2</sup> поверхности тигля, находящейся в расплаве [54].

Режим процесса электролизного борирования изделий, изготовленных из конструкционных марок сталей, выбирают в зависимости от требуемой толщины слоя и применяют преимущественно в массовом производстве при обработке однотипных изделий.

#### *3.4.4. Жидкостное (безэлектролизное) борирование*

Жидкостное (безэлектролизное) борирование, как и электролизное борирование, можно проводить в любых печах-ваннах, обеспечивающих получение требуемой температуры. Такой способ основан на диффузионном безэлектролизном насыщении поверхности стали бором.



В качестве насыщающих сред используют расплавленные хлористые соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{BCl}_2$ ) с добавками ферроброма или карбида бора. Также применяют расплавы других щелочных металлов, например,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . В этом случае, к расплаву дополнительно добавляют электрохимические восстановители: химически активные элементы (Al, Si, Ti, Ca, Mn, B и др.) или ферросплавы, лигатуры и химические соединения на их основе. Для получения двухфазных ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ) слоев можно использовать расплав, состоящий из 40 – 30 %  $\text{B}_4\text{C}$  и 60–70 %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Для получения однофазных ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) слоев можно использовать расплав, состоящий из 70 %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и 30 % SiC. Данные вещества вводят в расплав в виде порошка с размером частиц 0,05–0,6 мм (в зависимости от природы и удельной массы восстановителя). Оптимальное содержание восстановителя в расплаве составляет 20–40% по массе [54].

Для получения двухфазных ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ) слоев рекомендуются следующие расплавы:

- 1) 60 – 70 %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 40–30 %  $\text{B}_4\text{C}$ ;
- 2) 80 %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 20 % СК25,

а для получения однофазных ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) слоев:

- 1) 70 %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 30 % SiC;
- 2) 70 %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 30 % СМн17.

Наиболее рационально применение данного способа борирования в мелкосерийном и серийном производствах.

### *3.4.5. Борирование в обмазках (из паст)*

Борирование в обмазках (из паст), занимающее промежуточное положение между борированием в твердых и

жидких средах, целесообразно применять при упрочнении крупногабаритных изделий, а также при необходимости местного борирования. Развитие этого направления в борировании стимулируется также возможностью совмещения борирования с применяемыми на предприятиях режимами термической обработки упрочняемых деталей.

Технология процесса борирования из паст предусматривает выполнение следующих операций: приготовление обмазки, подготовка упрочняемой поверхности к насыщению, нанесение и сушка обмазки, борирование деталей по заданному режиму, охлаждение и очистка деталей от пасты.

Основные компоненты пасты тщательно смешивают в специальных смесителях и разбавляют до требуемой консистенции связующими материалами, в качестве которых используют гидролизованый этилсиликат, жидкое стекло, сульфитно-спиртовую барду, декстриновый клей и т.д. Консистенция пасты определяется в основном выбранной технологией её нанесения на детали: пульверизацией, окунанием, кистью. После завершения режима насыщения детали охлаждают на воздухе или подвергают непосредственной закалке.

При сравнительной оценке существующих методов борирования (табл. 3.8, [53]) в первую очередь учитывают их технологические достоинства и недостатки, производительность (скорость насыщения) и экономическую эффективность.

В настоящее время не существует метода борирования, который бы по своим технико-экономическим показателям значительно превосходил все остальные. Каждый из методов борирования имеет достоинства и недостатки. Выбор метода

должен проводиться с учётом характера обрабатываемых изделий, условий их работы, массовости изготовления, экономичности и т.д.

Таблица 3.8

**Сравнительная характеристика методов борирования**

№	Метод	Достоинства	Недостатки
1	Жидкостное борирование (безэлектролизное)	Технологическая простота, отсутствие специального оборудования	Повышенная вязкость применяемых расплавов по сравнению с чистой бурой
2	Электролизное борирование	Высокое качество боридных слоев, высокопроизводительно	Необходима специальная энергоёмкая установка
3	Борирование в порошковых средах	Простота технологического оборудования, упрочнение изделий сложных форм, минимальная деформация при обработке	Наибольшие денежные затраты на порошковую смесь
4	Газовое борирование	Упрочнение изделий сложных форм	Взрывоопасен

С точки зрения технологической простоты наиболее выигрышным является жидкостное борирование. Для проведения этого процесса, как уже указывалось, не требуется какое-либо специальное оборудование, т.е. процесс осуществляется в обычных печах-ваннах. Однако расплавы, применяемые при жидкостном борировании, как правило, имеют повышенную по сравнению с чистой бурой вязкость, что приводит к заметному уносу расплава с обрабатываемыми деталями. Это один из главных недостатков указанного способа борирования.

Второй нерешенной до конца проблемой жидкостного борирования является очистка борированных изделий от ос-

татков расплава и их повторное использование. Этому вопросу до сих пор не уделялось достаточного внимания.

Электролизное борирование нашло более или менее широкое промышленное применение. Оно высокопроизводительно, результаты хорошо воспроизводимы, качество получаемых боридных слоев высокое. Однако и этот способ борирования не лишен технологических недостатков. Для осуществления этого способа насыщения необходима специальная энергоемкая установка. Насыщающей средой при электролизном борировании обычно является расплавленная бура. Чистая бура более агрессивна по отношению к материалам, из которых изготавливаются тигли, чем расплавы, используемые для жидкостного борирования. Стойкость тиглей может быть повышена применением катодной защиты, но это заметно усложняет и удорожает установку для электролизного борирования. Электролизное борирование может быть рекомендовано в массовом производстве для деталей сравнительно простой конфигурации.

Борирование в порошкообразных смесях начинает получать все большее промышленное применение. Однако это обусловлено не столько достоинствами данного метода борирования, сколько нерешенными проблемами и технологическими недоработками других методов борирования.

В аппаратурном оформлении процесс насыщения порошков достаточно прост, но культура производства остается низкой, а трудоемкость высокой.

Насыщению можно подвергать изделия любой конфигурации. Качество боридных слоев, полученных насыщением

из порошков (чистота поверхности и сплошность), ниже качества диффузионных слоев, полученных другими методами борирования.

В существующем технологическом варианте борирование в порошкообразных смесях можно рекомендовать для упрочнения изделий сложной формы, в особенности если они после борирования не подвергаются термической обработке, так как коробление и деформация при этом методе борирования минимальная.

При необходимости упрочнения крупногабаритных изделий или совмещения борирования с термической обработкой целесообразно использование насыщения из паст.

Производительность основных способов борирования в первом приближении может быть оценена по скорости формирования боридного слоя при одинаковых условиях насыщения. Скорость формирования боридного слоя при электролизном борировании примерно вдвое больше, чем при жидкостном, и втрое больше скорости насыщения из твердой фазы.

Поскольку бура является самым дешевым насыщающим веществом, электролизное борирование оказалось не только самым производительным, но и самым экономичным способом борирования.

Экономическая эффективность порошкового борирования определяется кратностью использования смеси и используемым боросодержащим веществом. Стоимость обработки порошковым методом, как правило, выше, чем жидкостным. В этом отношении особого внимания заслуживает металлоте-

мический способ борирования как наиболее экономичный из всех порошковых способов.

#### *3.4.6. Силицирование*

Силицирование – это процесс химико-термической обработки, заключающийся в диффузионном насыщении поверхности детали кремнием для придания ей износостойкости, коррозионной стойкости преимущественно в кислых средах, кислотоупорности и жаростойкости. Поэтому силицирование целесообразно применять для деталей, работающих на истирание в агрессивных средах [58–59].

Силицированный слой на поверхности имеет концентрацию 14 % Si и является твердым раствором Si в  $\alpha$ -Fe. К этой ферритной насыщенной кремнием зоне примыкает феррито-перлитная или перлитовая зона, имеющая повышенное содержание углерода по сравнению с исходной сталью (рис. 3.21 [59]). Это объясняется оттеснением углерода в глубь детали в связи с его плохой растворимостью в кремнистом феррите. Характерной особенностью силицированного слоя является его пористость. Несмотря на низкую твердость (HV 250–300), силицированный слой весьма хрупкий, очень плохо обрабатывается режущими инструментами, но обладает повышенной стойкостью против истирания, особенно после проварки в масле при 150–200 °С (масло впитывается в поры и служит смазкой при трении). Глубина силицированного слоя обычно составляет от 0,3 до 1 мм.

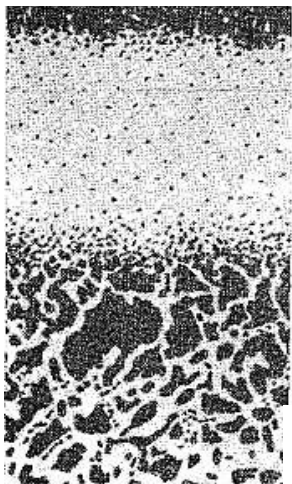


Рис. 3.21 – Микроструктура силицированного слоя стали (схема)

Повышение износостойкости силицированных слоев в значительной степени зависит от химического состава стали. При силицировании низкоуглеродистых сталей кремний существенно повышает твердость феррита. Так, предел прочности низкоуглеродистой низколегированной стали с содержанием углерода 0,15–0,20 % возрастает с 350 МПа при содержании Si 0,25 % до 700 МПа при увеличении его концентрации до 7 %. Одновременно вместе с этим повышается предел текучести. Пропитка силицированного слоя маслом при температуре 170–200 °С способствует повышению износостойкости поверхности при трении металла по металлу.

Силицированные поверхности, содержащие до 4% Si, характеризуются жаростойкостью до 800–900 °С. Образующийся при этом слой окислов защищает металл от действия газовой среды, в т.ч. и содержащей S. При этом жаропрочность не повышается, поэтому такие поверхности нельзя применять при больших механических нагрузках в условиях высо-

ких температур. Образование на поверхности силицидов железа повышает ее хрупкость, и лишь длительный отжиг позволяет получить жаростойкую ферритную структуру. Кремний относится к элементам, замыкающим область  $\gamma$ -Fe. Предельная растворимость кремния в  $\gamma$ -Fe достигается при температуре 1150 °C и составляет 3,84 % (рис. 3.22, [61]).

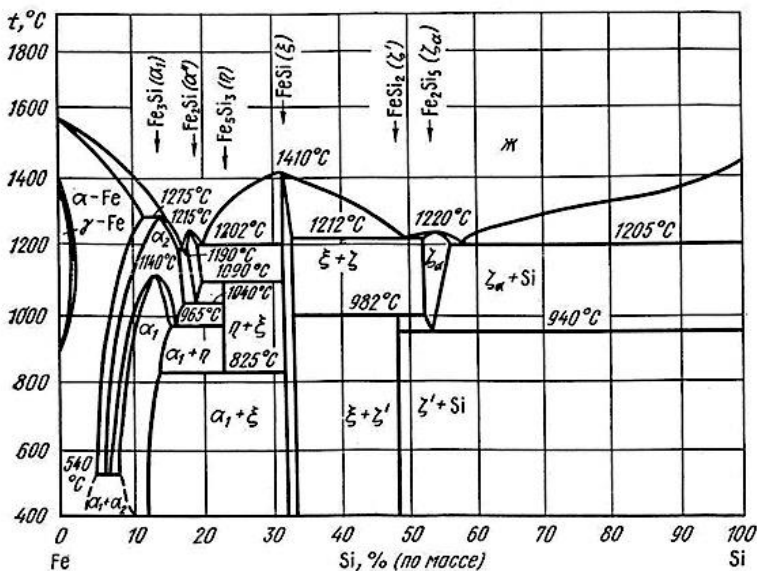


Рис. 3.22 – Диаграмма состояния Fe-Si

Твёрдый раствор кремния в  $\alpha$ -Fe характеризуется более протяженной областью концентраций, которая сужается по мере снижения температуры. Коэффициент диффузии кремния в  $\alpha$ -Fe значительно выше, чем в  $\gamma$ -Fe. Превышение максимальной растворимости кремния в  $\alpha$ -Fe приводит к последовательному появлению ряда интерметаллидных фаз:  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{FeSi}$ .



Сильное влияние кремния на сужение области существования  $\gamma$ -Fe приводит к прекращению процессов перекристаллизации и существенному росту зерна. Вследствие этого в силицированных слоях при высоких температурах насыщения формируется грубозернистая структура, которую невозможно исправить последующей термической обработкой.

Кремний понижает растворимость углерода в  $\alpha$ -Fe и способствует его оттоку из силицированного слоя в глубь детали, из-за чего под силицированным слоем часто наблюдается скопление перлита, а при быстром охлаждении может формироваться слой, содержащий закалочные структуры.

Силицирование, как и борирование, может производиться в порошковых смесях, газообразных и жидких средах как электролизным, так и безэлектролизным методом. Основные составы насыщающих сред и режимы силицирования приведены в табл. 3.9 по данным М.Ю. Лахнина [62].

Силицирование проводится при температурах 1000–1200 °С в течение 2–12 ч. Скорость диффузии кремния достаточно велика, что позволяет получать слои толщиной до 1 мм при концентрации кремния на поверхности до 14 %.

Силицирование в порошковых смесях используется относительно редко. В порошковую смесь входят:

- насыщающий компонент, во многих случаях ферросилиций, концентрация которого изменяется от 60 до 80 %;
- компонент-активизатор — хлористый аммоний или хлористый натрий NaCl в количестве 1–5 %;
- инертный наполнитель — глинозем или каолин (18–39 %)  $Al_2O_3$ .

Таблица 3.9

## Составы сред и режимы силицирования сталей

Состав насыщающей среды	Режим силицирования		Глубина слоя, мм
	Т, °С	т, ч	
<i>Силицирование в газобразных средах</i>			
75 % феррокремний + 20 % $Al_2O_3$ + 5 % $NH_4Cl$	1100-1200	6-12	0.15-0.8
$SiCl_4$ + $H_2$ или $SiCl_4$ + $N_2$	950	2-3	0.4-0.5
$SiH_4$ + $H_2$ или $SiH_4$ + Ar	950	2-3	0.4-0.6
<i>Силицирование в жидких средах</i>			
<i>Электролитное силицирование</i>			
Расплав $Na_2SiO_3$ или 95% $Na_2SiO_3$ + 5% NaF*	1050	0.5-1.0	0.15-0.25
<i>Безэлектролитное силицирование</i>			
35% $Na_2SiO_3$ + 15% SiC + 28% NaCl + 22% BaCl <sub>2</sub>	950-1100	2-10	0.1-0.3

При нагреве в порошке протекает целый ряд реакций с образованием субхлоридов  $SiCl_3$ ,  $SiCl_2$  и  $SiCl$ , которые существуют при высоких температурах и разлагаются на поверхности детали с выделением атомарного кремния. Скорость насыщения при силицировании в порошках небольшая. В течение 12 ч при температуре 1200 °С можно получить слой толщиной до 0,6 мм.

*Силицирование в жидких средах* проводится в расплаве солей (50 % BaCl + 50 % NaCl) с добавлением до 20 % ферросилиция или карбида кремния. При использовании электролиза S получают из расплава, содержащего 95 %  $Na_2SiO_3$  и 5 % NaF при плотности тока 0,2 А/см<sup>2</sup>.

*Силицирование в газовой среде* наиболее распространено. Различают газовое силицирование с пропусанием хло-

ра, с использованием хлористого водорода и применением смеси тетрахлорида кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) и инертного газа. В первом случае в печь с вращающейся ретортой загружают детали и кусковой ферросилиций или карбид кремния, приблизительно 1/10 массы детали. Через рабочее пространство пропускают хлор, который непрерывно взаимодействует с кремнием и образует субхлориды  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{SiCl}$ . При использовании хлористого водорода в камере, содержащей ферросилиций и силицируемые детали, процесс можно вести в замкнутом цикле за счет протекания реакций разложения и восстановления  $\text{HCl}$ . Водород играет в этом процессе активную роль, восстанавливая субхлориды из тетрахлорида.

Процесс силицирования может осуществляться в парах тетрахлорида кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) при отсутствии в камере водорода и кремния. Однако для получения качественных покрытий необходимо через рабочую камеру продувать большое количество тетрахлорида кремния, который должен омывать силицируемые детали и уносить с собой хлористое железо. Такой расход тетрахлорида кремния нецелесообразен. Более экономичным является использование смеси  $\text{SiCl}_4$  и аргона с ведением процесса насыщения при более высоких температурах – порядка 1150–1200 °С [2]. В результате газового силицирования при 1000 °С в течение 2–4 ч образуется диффузионный слой толщиной от 0,5 до 1 мм.

Использование покрытий на основе различных соединений толщиной не более 2 мкм обеспечивает значительный запас выносливости металла, тем самым гарантирует функциональные свойства детали и обеспечивает высокий уровень

сопротивления изнашиванию в определенных условиях трения. Одним из способов формирования покрытия, позволяющего получать впечатляющие результаты по повышению износостойкости деталей является *метод плазменного силицирования* [63]. В основе данной технологии производственного назначения лежит процесс плазмохимического осаждения на поверхность изделия и диффузионного внедрения в неё атомов (кластеров, наночастиц) кремния из газовой фазы с помощью ВЧИ-генератора (высокочастотный индукционный). Источником упрочняющего материала – кремния – служит жидкое химическое кремнийорганическое соединение тетраэтоксисилан  $(C_2H_5O)_4Si$ . Поток плазмы, несущий атомы кремния, на высокой скорости соударяется с поверхностью обрабатываемого изделия, в результате чего и происходит её упрочнение. Основное назначение процесса плазменного силицирования – повышение износостойкости, а сопутствующее – защита от коррозии при воздействии агрессивных сред и повышение жаростойкости.

Получаемое в процессе силицирования прозрачное диффузионное покрытие с повышенной адгезионной прочностью к подложке за счет проникновения кремния в глубь до 50 нм состоит из многослойного гидрогенизированного аморфного кремния, обозначаемого как  $\alpha$ -Si:H, внешний слой которого функционализирован углеводородными соединениями, имеющими ковалентную связь с предшествующим слоем. Получаемое покрытие позволяет достичь высокой химической инертности поверхности по сравнению с аналогами. Высокая скорость напыления частиц (800–1000 м/с и более) позволяет

формировать покрытие преимущественно без его расплавления.

В качестве плазмообразующего газа в методе плазменного силицирования используется аргон. Источником упрочняющего материала (кремния) служит жидкое кремнийорганическое соединение тетраэтоксисилан. Рабочая частота, создаваемая ВЧИ-генератором, составляет 1 МГц при потребляемой мощности в пределах 35–40 кВт. Скорость плазменного потока (ламинарный), имеющего температуру 8773 К, составляет 20–40 м/с. Диаметр пятна прижога в области контакта плазменной струи с поверхностью на расстоянии 45–60 мм от среза – около 60 мм. Смесь газаносителя аргона с парами тетраэтоксисилана приготавливается в герметически закрытой металлической термостатированной (~363 К) емкости, в которой находился жидкий тетраэтоксисилан и через которую с помощью заглубленной трубки барботируется аргон. Эта газообразная смесь подаётся в газоформитель плазмотрона (рис. 3.23, [63]) и дальше в образующийся внутри него плазмод, где и происходит разложение тетраэтоксисилана с выделением атомарного кремния.

Поток плазмы, несущий атомы кремния, на высокой скорости соударялся с поверхностью обрабатываемого изделия, внедряя в неё порошковые наночастицы металла, что приводило к ее упрочнению.

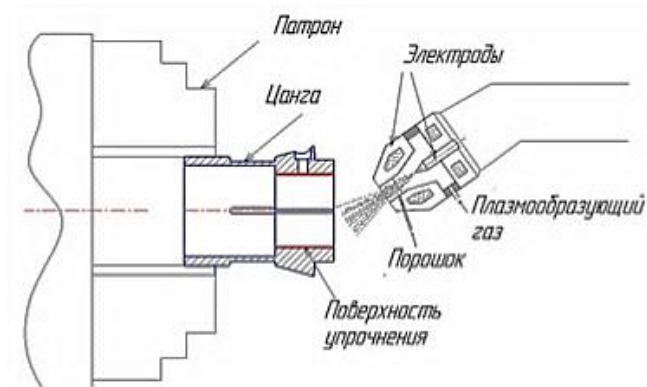


Рис. 3.23 – Схема процесса плазменного силицирования

Модель зависимости износостойкости  $n$  от скорости  $S$  ( $X_1 = 20 - 40$  м/с) плазменного (ламинарного) потока и времени  $T$  ( $X_2 = 30 - 60$  с) плазменного силицирования включает уравнение регрессии

$$n = 1233 + 21,9X_1 + 16,7X_2,$$

описывающего показатель износостойкости покрытия как количества рабочих циклов)  $n$ .

В большинстве случаев температура нагрева изделий в процессах газового силицирования составляет более  $800$  °С, для её уменьшения используется плазменная активация как применяемых кремнийсодержащих газов, так и подложки, например, в тлеющем разряде [64], высокочастотном разряде [65–66], дуговом разряде при финишном плазменном упрочнении [67]. За рубежом для получения покрытий из кремния применяется процесс химического осаждения покрытий из газовой (паровой) фазы (chemical vapor deposition – CVD), где в качестве газовой фазы используются соединения кремния с водородом – силаны.

При применении CVD-процесса также, как и при ХТО, к которым относится процесс силицирования, происходит диффузионное проникновение отдельных элементов в подложку или диффузия элементов из подложки в покрытие.

Начиная с 1987 года, нанесение кремниевых покрытий с использованием силанов и CVD-процесса получило активное развитие в корпорации Restek Co (США) [68], которая в конце прошлого столетия разработала 4 вида кремнийсодержащих покрытий [69–71]. Образуемое прозрачное диффузионное покрытие с повышенной адгезионной прочностью к подложке за счет проникновения кремния в глубь до 50 нм состоит из многослойного (до 10 слоев) гидрогенизированного аморфного кремния ( $\alpha$ -Si:H), внешний слой которого функционализирован углеводородными соединениями, имеющими ковалентную связь с предшествующим слоем.

В России процесс нанесения покрытий на основе кремния методом газового силицирования при использовании плазмы атмосферного давления получил название «плазменное силицирование» [66]. К методам плазменного силицирования относится и разработанный специалистами компании «Плазмацентр» способ [72], получивший активное развитие.

В настоящее время компанией «Плазмацентр» разработано многослойное покрытие SilcoPateks, состоящее из гидрогенизированного аморфного кремния с верхним многослойным покрытием из оксикарбонитрида кремния ( $\alpha$ -Si:H-SiOCN), метод нанесения которого – химическое осаждение из паровой фазы с плазменным ассистированием (PACVD) [73]. Температура изделий в процессе нанесения покрытия

SilcoPateks толщиной до 2 мкм менее 200 °С, используемые в процессе нанесения материалы – аргон, азот, кремнийуглеродсодержащие органические и неорганические жидкости. За счёт обеспечения коэффициента трения величиной 0,1 данное покрытие позволяет достичь значения коэффициента износостойкости  $4,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , а также может эффективно использоваться для уменьшения образования различных углеродистых отложений (нагара, лака, шлама), связанных с горением топлива, высокотемпературным и окислительным воздействием компонентов масла.

### 3.5. Диффузионная металлизация

#### 3.5.1. Насыщение поверхности стали металлами

Насыщение поверхности стали металлами в ходе их высокотемпературной химико-термической обработки в соответствующих насыщающих средах называется *диффузионной металлизацией*. Целью такого вида химико-термической обработки является изменение состава, структуры и свойств поверхностного слоя стали путем введения в него таких металлов, как хром, алюминий, цинк, вольфрам, ванадий, ниобий.

Диффузионную металлизацию проводят в твердых, жидких и газообразных средах.

*При твердой металлизации* термодиффузионную обработку изделий осуществляют в порошковой смеси из насыщающего металла (ферросплава) с добавлением 2 % хлористого аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Образующие хлориды ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) диссоциируют и являются источником активных атомов металлов.



*Горячую (жидкостную) металлизацию* проводят путем погружения изделий в расплавленный металл (алюминий, цинк, олово).

*Газовую диффузионную металлизацию* проводят в средах, содержащих газообразные хлориды металлов и восстановитель (водород).

Диффузия металлов протекает медленно, т.к. образуются твердые растворы замещения, и при одинаковых температурах процесса скорость роста диффузионных слоев идет в десятки раз медленнее, чем при цементации.

Диффузионную твердую металлизацию изделий хромом, алюминием, кремнием осуществляют при высоких температурах (1000–1200 °С), а жидкостную металлизацию оловом, цинком, алюминием – при более низких температурах (400–700 °С) в течение длительного времени (6–10 ч).

Назначение процессов различное. Диффузионное цинкование, оловянирование, латунирование повышает коррозионную стойкость труб, листового железа, металлокорда; алитирование, силицирование – жаростойкость и коррозионную стойкость стальных муфелей, горелок, арматуры; хромирование – износо-, жаро- и коррозионную стойкость быстроизнашивающих деталей машин, работающих в агрессивных средах. На практике все большее применение находят многокомпонентные покрытия, поскольку сочетают преимущества каждого из насыщающих металлов.

В случае необходимости насыщения поверхности стальной детали тугоплавкими металлами возможно использование погружения детали в расплавы солей насыщающего

металла, насыщения поверхности детали из газовой фазы, состоящей из галогенидов диффундирующего металла, диффузии насыщающего металла путем его испарения из сублимированной фазы, метода циркуляционного газового насыщения и т.п.

Химико-термическая обработка – диффузионная металлизация может включать в себя как насыщение только одним элементом, например, насыщение поверхности детали хромом – хромирование, насыщение алюминием – алитирование, так и насыщение группой металлов – хромоалитирование (одновременное насыщение хромом и алюминием), одновременное насыщение поверхности детали металлами и неметаллами – карбохромирование (насыщение поверхности углеродом и хромом). Совместное насыщение поверхности детали рядом элементов может проводиться как одновременно, так и последовательно.

В результате диффузионной металлизации в поверхности стали возникают слои высоколегированных твердых растворов диффундирующих элементов в железе, создавая принципиально иные физико-химические свойства поверхностных, защитных слоев изделия.

### *3.5.2. Хромирование*

Хромирование – способ ХТО, состоящий в высокотемпературном (900–1300 °С) диффузионном насыщении поверхности обрабатываемой детали хромом в насыщающих средах с целью придания ей жаростойкости (до 800 °С), коррозионной стойкости в пресной и морской воде, растворах солей и

кислот, эрозионной стойкости. Диффузионное насыщение поверхности стали хромом, также уменьшает скорость ползучести материала повышает его сопротивление термическим ударам. Хромирование также повышает предел выносливости стали при комнатных и повышенных температурах, что связано с возникновением в слое сжимающих напряжений.

Хромированию подвергаются стали разных классов – ферритных, перлитных и аустенитных, сталей различного назначения.

Структура хромированного слоя (рис. 3.24) напрямую зависит от содержания в стали углерода. Если в малоуглеродистых сталях этот слой обычно состоит из твёрдого раствора замещения хрома в  $\alpha$ -железе, то в случае высокоуглеродистых материалов может образовываться слой карбидов, состоящий, например, для сталей с 0,8–1,0 % углерода из карбидов  $Cr_{23}C_6$ , расположенных в верхних слоях насыщенной хромом поверхности и карбида  $Cr_7C_3$ , лежащего ниже. Хромированный слой. После диффузионного хромирования формируется диффузионный слой толщиной 25–30 мкм с микротвердостью  $H_{\mu} = 20$  ГПа.



Рис. 3.24 – Микроструктура хромированного слоя (x 200) [74]

Под карбидными слоями располагается эвтектоидный слой, состоящий из троостита и карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Кроме углерода на параметры хромированного слоя влияет легирующий комплекс стали. Все карбидообразующие элементы – вольфрам, молибден, титан, ванадий и т.д. – увеличивают глубину хромированного слоя; элементы, расширяющие аустенитную область, – никель, кобальт – уменьшают глубину хромирования. Это связано с особенностями диффузии хрома в  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\gamma\text{-Fe}$ . С одной стороны, скорость диффузии атомов хрома в  $\alpha$ -железе значительно выше, чем в аустените, с другой – при легировании вольфрамом, молибденом и другими карбидообразующими элементами содержание хрома в стали в исходном, до ХТО, состоянии превосходит его концентрацию в сталях углеродистых или легированных, например, только никелем.

Твердость насыщенной хромом поверхности у средне- и высокоуглеродистых сталей, то есть тогда, когда хром в поверхности находится в виде слоя карбидов, составляет величину 12000–13000 МПа. Твердость хромированного слоя у

низкоуглеродистых сталей, когда хром находится в твердом растворе, не превышает 1500–3000 МПа.

В табл. 3.10 приведены основные составы рабочих сред и режимов хромирования [74].

Наиболее широко применяется *метод диффузионного хромирования в порошках*, содержащих хром или феррохром и активные добавки в виде галогенидов аммония (контактный метод). При этом подвергающиеся ХТО детали посредством применения метода диффузионного хромирования в порошках укладываются в специальные контейнеры (ящики) с двойными крышками для повышения герметичности и подвергаются высокотемпературным нагревам в соответствующих (табл. 3.10) смесях в течение 6–12 ч.

Таблица 3.10

**Составы сред и режимы хромирования сталей**

Состав насыщающей среды	Режим хромирования		Глубина слоя, мм
	T, °C	τ, ч	
Хромирование в порошковых средах (газовый метод): 50 % феррохрома или Cr + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1–2 % NH <sub>4</sub> Cl (или NH <sub>4</sub> I, NH <sub>4</sub> Br, NH <sub>4</sub> F); 5–10 % CrCl <sub>2</sub> + 90 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000–1050	6–12	0,1–0,15 (0,01–0,03)
Хромирование в вакууме (парогазовый метод). Порошок хрома, образующий в вакууме при высоких температурах паровую фазу	1050–1100	4–15	0,05–0,25 (0,01–0,04)
Газовое хромирование (неконтактный метод) CrCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> . Галогениды типа CrCl <sub>2</sub> , CrF <sub>2</sub> и др.	1000–1050	6–12	0,1–0,2 (0,02–0,05)

Хромирование в керамической массе (газовый метод, контактный способ). Пористый фарфор, пеношамотный кирпич или глина, поры которых наполнены хлоридами хрома, а также хромом или феррохромом	1050	5–6	0,1–0,2
Жидкое хромирование. Расплавы солей $BaCl_2$ , $MgCl_2$ , $NaCl$ , $CaCl_2$ и др., к которым добавляют $CrCl_2$ в количестве 15–20 % от массы нейтральных солей, или 20–25 % от массы нейтральных солей феррохрома, обработанного соляной кислотой	1000–1100	1–6	0,05–0,3

Особо широкое применение этого метода диффузионного хромирования в порошках объясняется простотой применяемого оборудования и отсутствием необходимости создания специальных производств и участков.

*Вакуумное хромирование* производится путем осаждения паров хрома на поверхность обрабатываемой детали, разогретой до температур 1000–1100 °С при остаточном давлении  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мм рт. ст.

Метод вакуумного хромирования привлекателен тем, что не требует в ходе химико-термической обработки применения агрессивных веществ, позволяет получать наиболее высококачественные поверхности деталей и может применяться для производства деталей ответственного назначения.

*Газовое неконтактное хромирование* ведется в ретортах, в печах с вращающейся ретортой или шахтных печах, в специальных контейнерах с нагревом в обычных нагревательных печах. Нагрев деталей осуществляется до температур

1000–1100 °С в нейтральной или восстановительной среде или вакууме при остаточном давлении  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  мм рт. ст. В процессе химико-термической обработки через слой порошкообразного хрома или феррохрома пропускают соляную кислоту HCl или (HCl + H<sub>2</sub>), или газообразный Cl<sub>2</sub> – хромирование осуществляется за счет переноса атомов хрома соединением CrCl<sub>2</sub>. Кроме хлорида хрома могут быть использованы его другие галогениды, в частности, одной из лучших сред для газового хромирования считается иодид хрома – CrI<sub>2</sub>.

Кроме однокомпонентного насыщения поверхности стали хромом достаточно широкое применение нашли процессы совместного насыщения: углеродом и хромом — карбохромирование, хромом и кремнием – хромосилицирование, хромом и алюминием – хромоалитирование.

*Карбохромирование* – это процесс последовательного насыщения поверхности детали углеродом, а затем хромом, способствующим повышению твердости, износо- и жаропрочности, коррозионной стойкости материала. Режимы и способы данной ХТО соответствуют режимам и способам цементации и хромирования изделий. Карбохромирование позволяет получать более толстые карбидные слои, чем при хромировании, и при этом не происходит обезуглероживание подслоя. Карбохромирование обеспечивает повышение твердости, износопрочности и жаропрочности, коррозионной стойкости стали.

Известен состав для карбохромирования стальных деталей с целью повышения износостойкости, коррозионной стойкости и кавитационной стойкости обрабатываемых деталей, включающего, мас. %:

- Хром 40–70;
- Дифенил 0,5–2,5;
- Хлористый аммоний 0,2–5,0;
- Инертный наполнитель, остальное – окись алюминия, или окись магния, или кварцевый песок.

Количество дифенила 0,5–2,5 мас. % обеспечивает образование карбидного слоя типа  $(\text{Fe}; \text{Cr})_n\text{C}_m$  с микротвёрдостью 24–27 ГПА. В результате постепенного разложения дифенила при нагреве образуется большое количество углеродсодержащих соединений ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ), повышенная концентрация которых приводит к ускорению процесса карбидообразования, т.е. взаимодействия с хромом, осаждаемым на поверхности стального изделия [75].

Кроме последовательного насыщения поверхности детали углеродом, а затем хромом известен способ карбохромирования деталей преимущественно из конструкционных сталей с одновременным их диффузионным насыщением углеродом и хромом при температуре, равной температуре нормализации, причем в середине изотермической выдержки и после её окончания проводится циклическая обработка, включающая охлаждение обрабатываемых деталей на воздухе до температуры на 20–30 °С ниже температуры мартенситного превращения стали, выдержка в течение 10–20 мин при этой температуре и последующий нагрев до температуры насыщения [76].

Циклическое охлаждение и нагревы до температуры нормализации в насыщаемом слое способствуют возникновению дополнительных центров кристаллизации как вблизи по-



верхности, так и по глубине диффузионного слоя, так как по мере выпадения из насыщенного твёрдого раствора  $\gamma$ -Fe карбидов типа  $(Cr, Fe)_4C$  образуются многочисленные участки с пониженной концентрацией Cr и C, что нарушает концентрационное равновесие и дополнительно активизирует процесс насыщения. Описанный механизм формирования одновременным диффузионным насыщением углеродом и хромом слоев позволяет получать хромированные слои высокой твердости глубиной до 0,4–0,8 мм.

Для достижения требуемого для ряда ответственных деталей сочетания высокой износостойкости поверхностного слоя с достаточной прочностью основного металла одновременное диффузионное карбохромирование обрабатываемых деталей проводят в насыщающих смесях или обмазках газовым контактным способом, причем насыщение с использованием обмазок является более экономичным, т.к. требует значительно меньшего объема исходных насыщающих компонентов, а также позволяет в ряде случаев совместить операции карбохромирования и закалки.

На рис 3.25 показана микроструктура диффузионного карбохромированного слоя образца из стали 30ХГСА при увеличении  $\times 100$  (глубина слоя 0,40–0,65 мм).

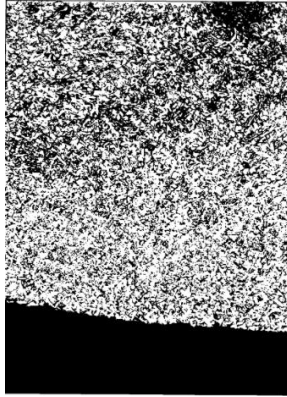


Рис. 3.25 – Микроструктура одновременного диффузионного карбохромированного слоя образца из стали 30ХГСА (x 100) [76]

Способ карбохромирования деталей преимущественно из конструкционных сталей с одновременным их диффузионным насыщением углеродом и хромом позволяет получать слои, сопоставимые по глубине с цементационными, а по твёрдости – превышающие их в 1,2–1,3 раза. В целом способ одновременного карбохромирования деталей преимущественно из конструкционных сталей приводит к образованию на их поверхности износостойкого слоя высокой твёрдости ( $H_{\mu 50} = 7000\text{--}9000$  МПа и более), глубиной 0,4–0,8 мм при одновременном упрощении технологического процесса и снижении энергозатрат.

*Хромосилицирование* – это одновременное насыщение поверхности детали хромом и кремнием. Температура хромосилицирования в зависимости от состава обрабатываемого материала и способа его реализации составляет 900–1200 °С. Детали, подвергшиеся хромосилицированию, по сравнению с хромированными деталями, обладают повышенной окалино-

стойкостью и кислотостойкостью, повышенным сопротивлением эрозии в области высоких температур.

Процесс хромосилицирования – разновидность ХТО с одновременным насыщением поверхностного слоя обрабатываемой детали хромом и кремнием с целью повышения износостойкости, жаростойкости и коррозионной стойкости в разных агрессивных средах. Наиболее распространено хромосилицирование в порошковых смесях на основе Cr и Si с отношением Cr:Si в пределах (90–87):(10–13) при 1000–1100 °С. Диффузионный слой на армко-железе представляет твёрдый раствор Cr и Si в  $\alpha$ -Fe ( $\alpha$ -фаза). На средне- и высокоуглеродистых сталях диффузионный слой состоит из карбидов  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  и  $(Cr, Fe)_7C_3$ , легированных Si [77].

Повышение микротвёрдости хромосилицированных слоев, получаемых в условиях окислительного нагрева, эффективно достигается в случае использования порошковой смеси следующего состава [80], мас. %:

- карбид кремния 35–42;
- хлористый натрий 5–10;
- оксид кремния 20–25;
- оксид хрома 28–35.

Функциональное назначение: карбид кремния и оксид хрома используются в качестве поставщиков соответственно активных атомов кремния и хрома. Хлористый натрия и оксид кремния в результате взаимодействия между собой и с кислородом печной среды обеспечивают появление на поверхности диффузионно-активной обмазки жидкообразной оболочки на основе силиката натрия, играющей защитную роль в процессе

ХТО в условиях длительного нагрева в окислительной атмосфере.

По сравнению с силицированными и хромированными диффузионными слоями процесс хромосилицирования позволяет обеспечивать получение их более высокими свойствами [78].

В большинстве случаев описаны технологии получения хромосилицированных слоев из порошковых смесей, которые являются наиболее простыми в исполнении, но весьма трудоемкими. В последнее время достаточно широкое применение состав расплавленных солей для хромосилицирования 65 %  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 12 %  $\text{NaCl}$ , 13 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 10% силикомишметалла (лигатура, содержащая, %, не менее: редкоземельных металлов (большой частью церия) 25; Al до 10; Si до 50; Fe остальное), обеспечивающий процесс одновременного насыщения сталей и чугунов в жидкой ванне как источник насыщающих атомов кремния и хрома. При этом порошковый электрохимический восстановитель обеспечивает работу короткозамкнутых гальванических элементов и одновременно является источником атомов редкоземельных металлов, входящих в его состав. Микроструктуры слоев на армко-железе, сталях 45 и У8, а также сером чугуне не отличаются от микроструктур, полученных другими способами (рис. 3.26, [79]).

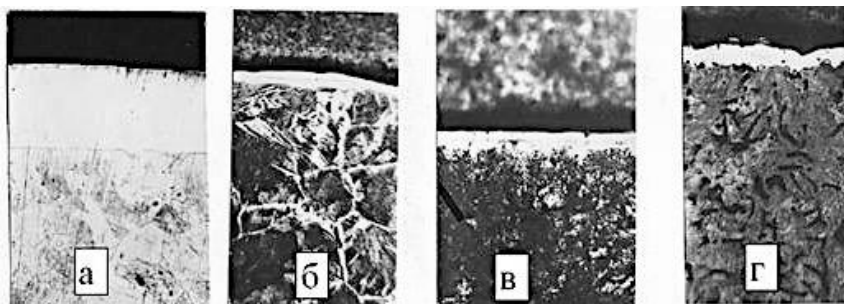


Рис. 3.26 – Микроструктуры легированных хромосилицированных слоев (x 250):

а – армко-железо; б – сталь 45; в – сталь У8; г – серый чугун [79]

Фазовый состав хромосилицированных слоев на армко-железе представляет собой  $\alpha$ -твердый раствор кремния, хрома и редкоземельных элементов в железе. Фазовый состав на углеродистых сталях и чугуне определяется условиями насыщения и концентрацией углерода в подложке. В частности, на низкоуглеродистой стали, содержащей менее 0,3% С, образуются слои на основе  $\alpha$ -твердого раствора, при большем содержании углерода в подложке – слои на основе карбидов хрома, легированных редкоземельными элементами.

Кинетика роста хромосилицированных слоев на армко-железе при продолжительности 5 ч. (табл. 3.11, [79]) показывает хорошую технологичность процесса хромосилицирования с одновременным насыщением поверхностного слоя обрабатываемой детали хромом и кремнием.

Микротвердость полученных слоев  $\alpha$ -твёрдого раствора составила 450–550 кгс/мм<sup>2</sup> (4500–5500 МПа). На стали У8 и чугуне микротвёрдость карбидов соответствовала 1700–1800 кгс/мм<sup>2</sup> (17000–18000 МПа). Полученные свойства слоев обес-

печивают повышение коррозионной стойкости, жаростойкости и износостойкости. Даже сравнительно мягкие слои  $\alpha$ -твёрдого раствора в отдельных случаях обеспечивают повышение износостойкости в умеренных условиях эксплуатации.

Таблица 3.11

**Влияние температуры на толщину хромосилицированных слоев**

Вид электрохимического восстановителя	Температура процесса, °С		
	1000	1050	1100
Силикокальций	30	45	70
Силикомишметалл	35	50	80

Жаростойкость хромосилицированных покрытий определяется их химическим составом. В соответствии с распределением хрома, кремния и легирующих элементов эта защита носит временный характер. Во время выдержки на поверхности образцов образуется защитный слой смеси окислов хрома и кремния, но за счёт рассасывания слоя в глубь подложки эта защита ослабевает и их привес резко увеличивается. Исследование жаростойкости стали 10 проводилось при 1000 °С в течение 40 ч (табл. 3.12, [79]).

В табл. 3.12 для сравнения приведены испытания хромосилицированных слоев, полученных в ванне с использованием порошковой добавки силикокальция и стали X18H9T. Результаты показывают, что прирост привеса стали X18H9T во времени замедляется, а хромосилицированных слоев повышается по экспоненциальной зависимости. Испытания полученных легированных хромосилицированных слоев показали возможность их применения в самых разнообразных условиях работы с повышением стойкости обработанных деталей минимум в 2 раза.

Таблица 3.12

**Жаростойкость хромосилицированных слоев**

Вид электрохимического восстановителя	Привес образцов (мг/см <sup>2</sup> ) при разной продолжительности (ч)			
	10	20	30	40
Силикокальций	6	10	14	20
Силикомишметалл	4	7	9	12
Сталь Х18Н9Т	2	2,5	4	5

*Хромоалитирование* – метод ХТО, совместное или последовательное насыщение поверхности металлов и сплавов хромом и алюминием. Хромоалитирование способствует повышению окалиностойкости, обеспечивает более высокую, чем хромирование, жаростойкость, достигающую 900 °С, и эрозионную стойкость. Хромоалитирование обеспечивает более высокую жаростойкость аустенитных сталей и никелевых жаропрочных сплавов, чем алитирование, однако, снижает пластичность и вязкость стали. При этом предел выносливости стали на воздухе несколько понижается, а в коррозионной среде возрастает. Хромоалитирование проводят при 950–1200 °С в течение 6–10 часов. Изменяя состав насыщающей среды, можно получать хромоалитированные слои с разными свойствами, зависящими от соотношения диффундирующих элементов. Если смесь содержит более 40 % алюминия, формируется преимущественно алитированный слой. Толщина диффузионного хромоалитированного слоя обычно составляет 20–500 мкм, а его состав и свойства зависят от природы обрабатываемого сплава, метода и режима насыщения [81]. Хромоалитирование применяют для повышения качества и надежности

деталей выхлопных систем, жаровых труб, камер сгорания и др.

### 3.5.3. Титанирование

Титанирование – процесс диффузионного насыщения поверхности сталей титаном. Насыщение осуществляется при температурах порядка 1100 °С, глубина насыщения обычно не превышает 0,3 мм. С помощью титанирования стальным деталям придается исключительно высокая коррозионная стойкость, характерная для титана главным образом в средах различных кислот. Процесс титанирования по технологическим и химическим особенностям близок к хромированию – также, как при хромировании, в поверхностных слоях малоуглеродистых сталей в процессе насыщения их титаном создается  $\alpha$ -твердый раствор титана в железе, который содержит до 30 % титана. Также возможно образование в поверхностном слое сталей интерметаллидного соединения  $TiFe_2$ . В сталях с высоким содержанием углерода в поверхностных слоях дополнительно образуются карбидные соединения, резко повышающие твердость насыщенного слоя.

Титанирование может проводиться в твердых (порошкообразных), жидких и газообразных насыщающих средах.

Титанирование в твердой среде заключается в нанесении на поверхность сплава специальной пасты. Это может быть состав, содержащий порошкообразный титан, после чего проводится отжиг в вакуумной среде или в нейтральной. Для автомобильных и прочих деталей из углеродистой или легированной стали может подойти борид титана. Метод прост и



удобен, т.к. не требует сооружения огромных автоклавов. Жидким способом удастся провести диффузное насыщение комплексное, т.е. с применением одновременно нескольких элементов (например, хромотитанирование). Для титанирования чаще всего выбирают газовый способ, при котором процесс титанирования происходит в газовой среде из галогенных соединений диффундирующего компонента. В ходе него атомы галогенидов металлов газовой среды вступают в реакцию замещения с поверхностью стали. Проводится в печах специальной конструкции или в муфельных. Особенность газовой фазы – возможность генерации бесконтактно, т.е. на некотором расстоянии от поверхности, подлежащей насыщению. Также есть технология контактная, т.е. когда в зоне соприкосновения – поверхность металла и источник активной фазы [82].

Процесс по технологическим и химическим особенностям близок к хромированию – также, как при хромировании, в поверхностных слоях малоуглеродистых сталей в процессе насыщения их титаном создается  $\alpha$ -твёрдый раствор титана в железе, который содержит до 30 % титана. Также возможно образование в поверхностном слое сталей интерметаллидного соединения  $TiFe_2$ . В сталях с высоким содержанием углерода в поверхностных слоях дополнительно образуются карбидные соединения, резко повышающие твёрдость насыщенного слоя.

*Хромотитанирование* – процесс, основанный на диффузионном насыщении поверхностных слоёв изделий из металлов и сплавов различными металлами. Его проводят, чтобы придать поверхности металлических деталей специальные

физико-химические и механические свойства. Диффузионное насыщение возможно из различных фаз: твёрдой, паровой, газовой и жидкой. Процесс из твёрдой фазы протекает в герметизированном контейнере, в котором обрабатываемые детали засыпаются порошкообразным металлом, в вакууме или в нейтральной среде при 1000–1100 °С. Насыщение из паровой фазы применяют для сплавов на основе железа, никеля, молибдена, титана и др. металлов. Процесс происходит в герметичных контейнерах при разряжении  $\sim 10^1\text{--}10^2\text{ н/м}^2$ , и 850–1100 °С, контактным или неконтактным способом. Насыщение из газовой фазы производят при диффузионной металлзации различных металлов элементами: Al, Cr, Mn, Mo, W, Nb, Ti и др. Диффузии металла предшествуют реакции взаимодействия газообразных химических соединений диффундирующего элемента с основным металлом. Газовой фазой служат галогениды диффундирующих металлов. Газовое насыщение осуществляется в муфельных печах или в печах специальной конструкции при 700–1000 °С. Насыщение из жидкой фазы применяют при алитировании, хромировании, цинковании, меднении. Процесс протекает в печах-ваннах, в которых расплав диффундирующего металла или его соли взаимодействуют с поверхностью обрабатываемых изделий при 800–1300 °С. Этот метод является основным для хромотитанирования т.к. можно получать диффузионный слой толщиной от 10 мкм до 3 мм. Эти процессы позволяют повысить жаростойкость сплавов, абразивную износостойкость, сопротивление термическому удару, быстрой смене температур, коррозионную стойкость и ки-

слодоупорность и улучшить другие свойства металлов и сплавов [83].

Известны составы для хромотитанирования, содержащие следующие компоненты, вес. %: состав 1 – окись хрома – 39,2; двуокись титана – 16,8; окись алюминия – 30,0; алюминий – 14,0; хлористый аммоний – 2,0 от веса шихты и состав 2 – дву-окись титана 10–15; окись хрома – 23–26; – алюминий 9–7; фтористый алюминий – 3–5; окись алюминия остальное [84].

Недостатками известных составов являются относительно низкая скорость формирования хромотитанированных диффузионных слоев, необходимость проведения процесса насыщения из порошков в герметических жаростойких контейнерах с использованием плавких затворов. Кроме того, расходуется большое количество насыпающейся смеси, затрудняется процесс ТО после ХТО.

Для повышения активности насышающего состава и обеспечения возможности проведения процесса в обычной печной среде предложен состав, содержащий в качестве хромсодержащего вещества карбида хрома, в качестве титансодержащего вещества порошкообразный титан, в качестве активатора хлористый аммоний и дополнительно – железную окалину при следующем соотношении компонентов [84], вес. %:

- карбида хрома – 45–60;
- титан порошкообразный – 5–10;
- хлористый аммоний – 2–10;
- железная окалина – 25–45.

Наличие окислов железа в окалине предотвращает окисление как насыщаемой поверхности, так и активных компонентов состава, что позволяет проводить процесс в обычной печной среде при длительных высокотемпературных выдержках. Кроме того, взаимодействие окислов железа, входящих в состав окалина с активными компонентами состава, ускоряет процесс образования активных атомов хрома и титана, а, следовательно, увеличивает скорость насыщения. В данном случае окалина оказывает действие катализатора.

Процесс формирования хромотитанированных диффузионных слоев проводится в тиглях с плавким затвором, глубина слоя составляет 25 мкм.

#### *3.5.4. Цинкование*

Цинкование – процесс диффузионного насыщения поверхности детали цинком. Цинкование – процесс, способствующий резкому повышению коррозионной стойкости.

Повышение коррозионной стойкости при цинковании стальных деталей достигается за счет двух химических процессов:

- цинк, по отношению к железу являясь электроположительным металлом, тормозит коррозию поверхности обрабатываемой детали;
- под воздействием атмосферной влаги на цинкованной поверхности стальной детали образуется слой карбонатов и оксидов цинка, оказывающий защитное действие.

При цинковании стальных деталей для резкого повышения их коррозионной стойкости используются, прежде все-

го, химико-термические методы, которые включают в себя процессы:

- горячего цинкования или цинкования погружением;
- цинкования в порошке цинка – шерардизации;
- цинкования в парах цинка.

Кроме этих методов также используется:

- электролитическое цинкование;
- металлизация напылением;
- нанесение цинкосодержащих красок.

Температура цинкования зависит от способа проведения операции. Так, при цинковании в порошках температура процесса колеблется в пределах 370–430 °С, а при цинковании погружением – 430–470 °С. Широким является также интервал времен выдержек при цинковании. Если при цинковании в порошковых смесях слой толщиной около 0,1 мм достигается в среднем за 10 часов, то при цинковании погружением толщину слоя в 0,3 мм получают в первые 10 секунд процесса.

М. Хансен и К. Андерко обобщили исследования равновесной диаграммы системы железо–цинк, положив в основу наиболее достоверные работы, выполненные с применением различных физико-химических методов исследования интерметаллических фаз (рис. 3.27, [85]).

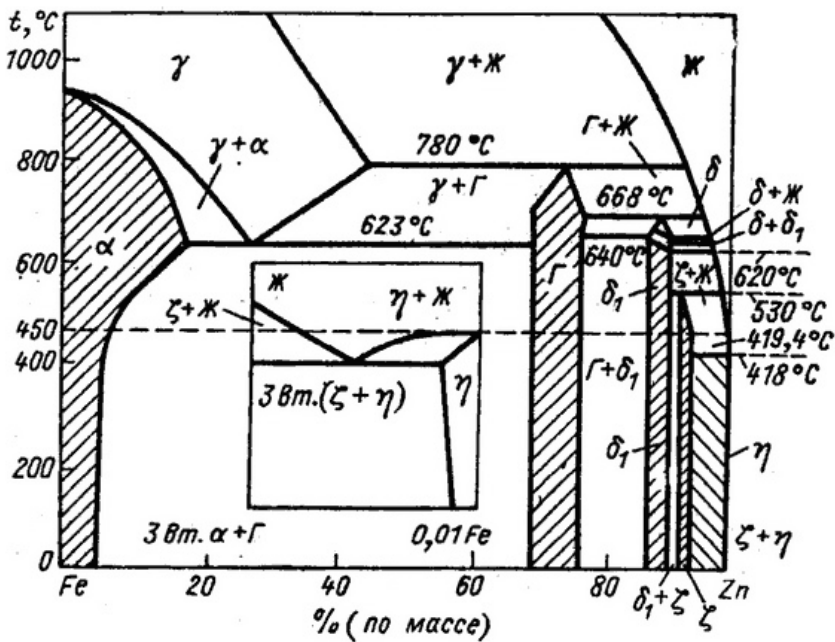


Рис. 3.27 – Диаграмма состояния системы железо–цинк [85]

Цинкование в парах цинка осуществляется в восстановительной среде водорода при температурах 850–880 оС и давлении около 80 мм водяного столба в течение времени, исчисляемой десятками часов. Толщина полученных слоев обычно не превышает 0,1–0,2 мм. В зависимости от режима насыщения в диффузионном слое на поверхности железа может образоваться  $\eta$ -фаза (твёрдый раствор железа в цинке), под которым формируется слой интерметаллидных фаз  $FeZn_{13}$ ,  $FeZn_7$ ,  $Fe_3Zn_{10}$ , а ближе к сердцевине – твёрдый раствор цинка в железе.

Изучением бинарной системы железо–цинк занимались многие исследователи. Представленная на рис. 3.28 диаграмм-

ма состояния системы железо–цинк предложена Рейнором и, по его мнению, является «наиболее вероятной компилятивной диаграммой, основанной на результатах надежных работ последнего времени».

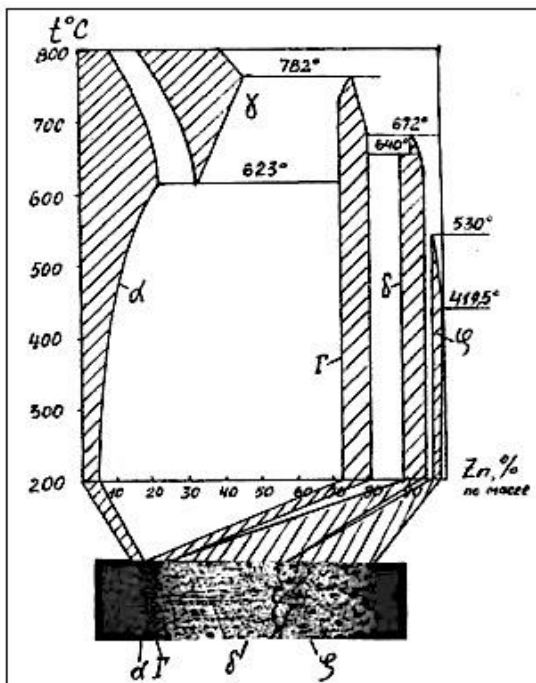


Рис. 3.28 – Диаграмма состояния системы железо–цинк [86–87]

Диффузионное цинковое покрытие представляет собой ряд последовательных интерметаллидных фазовых состояний системы железо–цинк. Теоретически эти состояния могут быть представлены на диаграмме железоцинкового сплава (см. рис. 3.28), в зависимости от температуры, формирующей то или

иное его состояние, и процентного соотношения каждого из составляющих элементов системы.

Из рассмотрения диаграммы на рис. 3.29 видно, что в системе железо–цинк имеются следующие фазы:  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\Gamma$ ,  $\delta$ 1,  $\delta$ ,  $\xi$ ,  $\eta$  (рис. 3.26, [87]). При малых концентрациях цинка существует область  $\alpha$ -фазы (твёрдый раствор цинка в  $\alpha$ -железе). При низких температурах ( $\approx 250$  °С) растворимость цинка в  $\alpha$ -фазе составляет 4,5% (по массе).

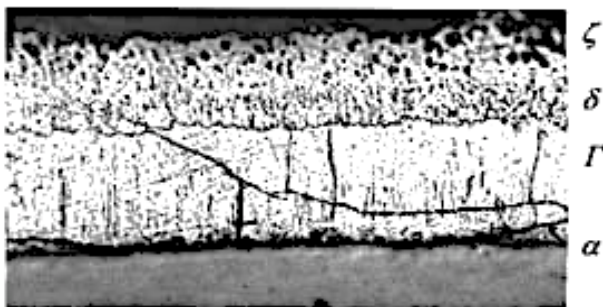


Рис. 3.29 – Микроструктура диффузионного цинкового покрытия толщиной 100 мкм [87]

Фаза  $\alpha$  имеет кубическую объемноцентрированную решетку (ОЦК) с двумя атомами в элементарной ячейке и параметром  $a = 0,2862/0,29143$  нм (2,862/2,9143 Å). С повышением температуры растворимость цинка в  $\alpha$ -фазе возрастает и при 623 °С достигает около 20 % (по массе).

Влияние растворенного цинка на изменение параметра решетки  $\alpha$ -фазы изучал Шрамм. Микротвердость (Н $\mu$ ) этой фазы составляет около 1500 Мн/м<sup>2</sup> (150 кг/мм<sup>2</sup>).

При 910 °С  $\alpha$ -фаза переходит в  $\gamma$ -твёрдый раствор, имеющий кубическую гранецентрированную решетку. Растворимость цинка в  $\gamma$ -фазе при 782 °С достигает 46 % (по массе). С



понижением температуры растворимость цинка в  $\gamma$ -фазе понижается и при температуре эвтектоидного превращения (623 °С) достигает 27,5 % (по массе).

В результате эвтектоидного превращения  $\gamma$ -фаза распадается с образованием механической смеси  $\alpha + \Gamma$ .

Характерная картина структуры из области  $\gamma + \Gamma$ : светлые участки – это  $\gamma$ -твёрдый раствор, тёмные – протравленная  $\Gamma$ -фаза.  $\Gamma$ -фаза представляет собой интерметаллическое соединение, которому раньше приписывали стехиометрический состав, отвечающий формуле  $\text{FeZn}_3$ . Однако другие исследователи считают, что  $\Gamma$ -фаза соответствует соединению  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  или  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ . Плотность  $\Gamma$ -фазы 7,36, микротвердость  $\text{H}_\mu = 5047/4390 \text{ Мн/м}^2$  (515–550  $\text{кг/мм}^2$ ). Эта фаза наиболее твердая в системе Fe–Zn и, вероятно, наиболее хрупкая. Фаза  $\Gamma$  имеет кубическую объемноцентрированную решетку с 52 атомами в элементарной ячейке. Параметр решетки  $\Gamma$ -фазы меняется линейно от  $a = 0,89590 \text{ нм}$  (8,9590 Å) при 27,76% (по массе) Fe до  $a = 0,89857 \text{ нм}$  (8,9857 Å) при 22,96% (по массе) Fe. Согласно результатам измерения параметров решетки, область гомогенности этой фазы лежит в интервале концентраций цинка 72–79 % (по массе).

Таким образом, исследования Шрамма показали, что сплав, соответствующий формуле  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  (с 16,8 % Fe), лежит не в области гомогенности  $\Gamma$ -фазы, а в значительной степени в гетерогенной области  $\Gamma + \delta_1$ . Область гомогенности  $\delta_1$ -фазы, которая наблюдается с повышением концентрации цинка в системе Fe–Zn, лежит в интервале концентраций между 88,5–93,0 % (по массе) Zn. Эта фаза имеет гексагональную решетку с

550 ± 8 атомами в элементарной кристаллической ячейке и параметрами  $a = 1,280 + 0,001$  нм ( $12,80 \pm 0,01$  А),  $c = 5,760$  нм ( $57,60$  А). Стехиометрический состав  $\delta_1$ -фазы отвечает формуле  $\text{FeZn}_7$  (10,9 % Fe). Плотность  $\delta_1$ -фазы 7,24–7,25, микротвердость  $\text{H}\mu = 4449/4615$   $\text{Mn}/\text{m}^2$  ( $454/471$   $\text{кг}/\text{мм}^2$ ). Очень часто встречаются кристаллы  $\delta_1$ -фазы в виде более или менее правильных шестиугольников. Однако также часто можно наблюдать и ромбовидные четырехугольники, которые иногда даже выстраиваются в ряды. При температурах приблизительно между 620 и 640 °С  $\delta_1$ -фаза претерпевает превращение  $\delta_1 \leftrightarrow \delta$ . Точное положение границ этой фазы и температурного интервала её существования окончательно не установлено. Ей приписывают ту же формулу, что и  $\delta_1$ -фазе  $\text{FeZn}_7$ , с содержанием железа от 7 до 10 % (по массе).

Следующая  $\zeta$ -фаза была открыта Шраммом в 1937 г. в результате исследования системы рентгеновским, микроскопическим, термическим и магнитным методами. Она существует в узком интервале концентраций между 93,8–94 % Zn, стехиометрический состав ее отвечает формуле  $\text{FeZn}_{13}$ . Указанная фаза кристаллизуется в моноклинной решетке с 28 атомами в элементарной ячейке и параметрами  $a = 1,365$  нм ( $13,65\text{А}$ );  $b = 0,761$  нм ( $7,61$  А);  $c = 0,506$  нм ( $5,06\text{А}$ );  $\beta = 128^\circ 44'$ . Плотность её составляет 7,8, микротвердость  $\text{H}\mu = 2649$   $\text{Mn}/\text{m}^2$  ( $270$   $\text{кг}/\text{мм}^2$ ). Однако, несмотря на сравнительно низкую твердость,  $\zeta$ -фаза очень хрупкая, что, по-видимому, объясняется её строением в виде хорошо распознаваемых двойников, окрашенных в темный цвет  $\zeta$ -фаза.

Наконец, при высоких концентрациях цинка на диаграмме Fe–Zn находится область  $\eta$ -фазы на базе интерметаллидного соединения  $\text{FeZn}_{13}$ , содержащего от 6 до 6,2 % железа. Она представляет собой твёрдый раствор железа в почти чистом цинке. Максимальная растворимость Fe в Zn составляет 0,008 % (по массе), но с повышением температуры до значения 400 °C она возрастает до 0,028% (по массе). Фаза  $\eta$  имеет гексагональную плотноупакованную решетку с двумя атомами в элементарной ячейке и параметрами  $a = 0,2660$  нм (2,6600 Å),  $c = 0,49379$  нм (4,9379Å),  $c/a = 1,8563$ ,  $\eta$ -фаза достаточно пластична. Её микротвёрдость  $H\mu \approx 363$  Мн/м<sup>2</sup> (37 кг/мм<sup>2</sup>). Эта фаза является наиболее рыхлой и хрупкой, содержит до 4,5 % глинозема и резко снижает пластичность верхнего слоя.

Поскольку твёрдость диффузионного цинкового покрытия выше, чем у чистого цинка (80 кг/мм<sup>2</sup>), покрытия, полученные этим методом, более износостойкие за счёт присутствия большого количества *интерметаллидов*.

В целом, с увеличением продолжительности цинкования структура покрытия не меняется. Изменяются только общая толщина покрытия и соотношение толщин слоев фаз.

Таким образом, при диффузионном цинковании в порошковых смесях на поверхности изделия образуется покрытие, состоящее не из металлического цинка, а из железоцинкового сплава, представляющего ряд интерметаллических соединений железа с цинком и твердые растворы цинка в железе и железа в цинке. Покрытие при этом получается практиче-

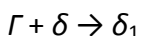
ски бес пористым с ярко выраженной столбчатой, волокнистой структурой (см. рис. 3.29, [87]).

В связи с присутствием значительного количества железа в верхних слоях покрытия для повышения его коррозионной стойкости и улучшения товарного вида покрытие можно фосфатировать и хроматировать.

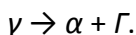
В области высоких концентраций цинка, т.е. 100–99,9 % (по массе), при 419,4 °С идет эвтектическая кристаллизация жидкости с образованием механической смеси  $\zeta + \eta$ . Эвтектическая температура всего на 0,05 °С ниже температуры затвердевания цинка. С повышением содержания железа превращение жидкости идёт по перитектическим реакциям [86]:



В твёрдом состоянии при 640 °С превращения происходят по перитектоидной реакции:



и при 623 °С по эвтектоидной реакции



Для повышения коррозионной стойкости различных изделий (листы, трубы, проволока и т.д.) чаще применяют цинкование путем погружения изделий в расплав цинка.

### 3.5.5. *Алюминирование*

Алюминирование (от русск. Al алюминий) или алитирование (от нем. alitieren) – насыщение поверхности стальных и других металлических изделий алюминием [89].

Алитирование – режим химико-термической обработки, состоящий в насыщении поверхности стали алюминием в соответствующих насыщающих средах. Как правило, алитирование производится при температурах 700–1100 °С. Целью алитирования является повышение окалиностойкости изделий (до 800–900 °С), коррозионной стойкости в атмосферных условиях и морской воде.

В основном, алитированию подвергаются малоуглеродистые стали (т.к. углерод резко снижает глубину алитированного слоя. При алитировании в течение 12 ч при 1100 °С у стали с 0,06 % углерода толщина алитированного слоя составляет 1 мм, у стали с 0,38 % углерода – менее 0,9 мм, при температуре 850 °С – 0,17 и 0,14 мм соответственно). Содержание алюминия в насыщенном слое может достигать 40–50 %, но при превышении его концентрации 30 % отмечается повышенная хрупкость слоя и для выравнивания его концентрации по сечению поверхностного слоя обычно выполняется термическая обработка.

Алитирование проводится главным образом для повышения жаростойкости, уменьшения схватываемости поверхностей, повышения износостойкости, защиты от коррозии в средах, содержащих серу, азот и углерод. Сущность процесса алитирования показана на рис. 3.30, [92].

Пары хлорида алюминия  $AlCl_3$ , как более тяжелые, взаимодействуют с алюминием по реакциям диспропорционирования. В результате алитирования с помощью алюминия в насыщающей среде происходит восстановление хлоридов

алюминия до  $\text{AlCl}_3$ , который вновь вступает в обратимые реакции [93].

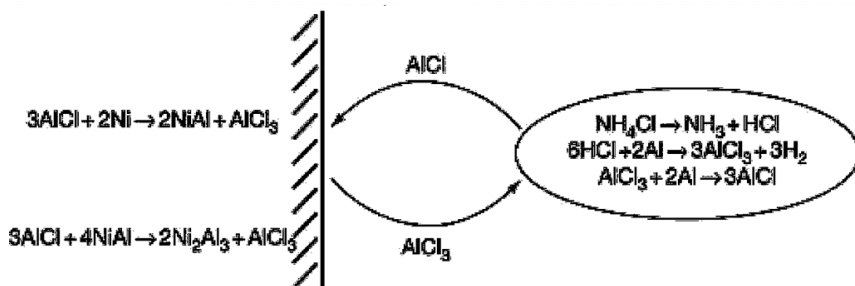


Рис. 3.30 – Сущность процесса алитирования

Известно несколько методов алюминирования поверхности обрабатываемых изделий: в порошкообразных смесях (калоризация); напылением; металлизацией; в вакууме; погружением.

Каждый способ имеет преимущества и недостатки. Технические характеристики слоя также будут иметь разные параметры. Наиболее предпочтительным является метод алитирования стали погружения. В таблице 3.13 приведены основные составы сред и режимов алитирования [90].

Наибольшее применение алитирование получило при производстве клапанов двигателей внутреннего сгорания. В принципе, алитирование можно назначать для любых деталей, работающих при высокой температуре, и которым, прежде всего, предъявляют требования высокой окалиностойкости [93].

Алюминием покрывают полосы, листы, проволоку, штучные изделия преимущественно из стали и трубы. По масштабам применения важнейшим способом является покрытие

погружением малоуглеродистой стальной полосы. В последние годы этот способ получил очень широкое распространение в отдельных странах благодаря пуску современных агрегатов горячего алюминирования (объем производства 1 млн т/год, толщина полосы 0,4–2,0 мм, ширина до 1500 мм).

Таблица 3.13

**Составы сред и режимы алитирования сталей**

Состав насыщающей среды	Режим алитирования		Глубина слоя, мм
	T, °C	t, ч	
Алитирование в газообразных средах. Через ферроалюминий или алюминий пропускают соляную кислоту. Алитирование идёт за счет образования $AlCl_2$	950–1050	2–5	0,25–0,4
Алитирование в порошковых средах. 49,5 % порошкообразного Al + 49 % $Al_2O_3$ + до 1 % $NH_4Cl$ или 48 % ферроалюминия + 48 % $SiO_2$ + 4 % $NH_4Cl$	950–1050	6–12	0,25–0,6
Алитирование методом металлизации. На поверхность детали напыляют слой алюминия толщиной от 0,7 до 1,2 мм. Поверх напыленного слоя наносят слой обмазки, состоящий из 50 % графита + 20 % жидкого стекла и 30 % $SiO_2$	900–950	2–4	0,2–0,4
Алитирование в ваннах с расплавленным алюминием. Расплавленный алюминий (88–92 %) + 8–12 % Fe*	680–750	0,25–1,0	0,05–0,25

\* Железо в расплав вводится во избежание растворения поверхности детали. Так как углерод практически нерастворим в алитированном слое, то он оттесняется в глубь от поверхности детали, образуя под насыщенным алюминием слой, обогащенный углеродом.

Благодаря особым свойствам горячеалюминированных листов такой способ является ценным дополнением горячего цинкования. Очевидно, что народнохозяйственное значение горячеалюминированной стали еще не полностью выявлено.

Горячеалюминированная сталь обладает более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с горячеоцинкованной сталью в очень многих средах (рис. 3.31), характеризуется значительно лучшей жаростойкостью и окалиностойкостью, высокой отражательной способностью при отводе тепла излучением, безвредна для человека; термически обработанные детали имеют хорошую износостойкость.

Горячеалюминированные листы применяют в строительстве, при сооружении топочных устройств, в автомобилестроении, судостроении, химическом аппаратостроении, пищевой промышленности и сельском хозяйстве. В числе наиболее распространенных изделий можно назвать: глушители для автомобильных двигателей, обшивку стен, печи, трубопроводы, теплообменники.

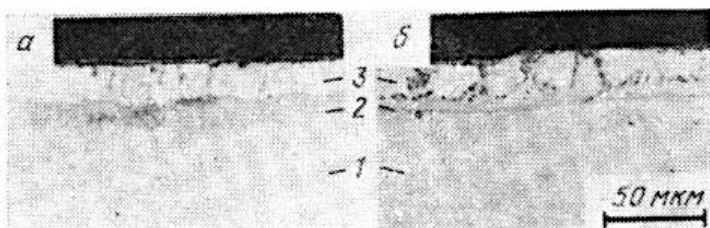


Рисунок 3.31 – Структура поперечного сечения горячеалюминированного листа (без травления) [91]:

*a* – с чисто алюминиевым покрытием (температура ванны на 30 °C выше точки плавления, температура полосы 750 °C, продолжительность погружения 4,5 с); *б* – с покрытием типа AlSi8 (Al + 8 % Si, температура ванны на 80 °C выше температуры ликвидуса сплава AlSi8;



температура полосы 650 °С ; продолжительность погружения 4 с); 1 – основной металл (железо); 2 – слой сплава; 3 – верхний слой покрытия

Для горячего алюминирования справедливы те же зависимости. Поэтому имеется большое сходство с процессами и агрегатами, применяемыми для горячего цинкования.

При погружении стали в жидкий алюминий на ее поверхности в результате диффузионных процессов образуются соединения железо–алюминий в твердом состоянии. Этот слой сплава может состоять из фаз, перечисленных в табл. 3.14 (см. также диаграмму состояния системы Fe–Al, рис. 3.32), рост и расположение которых зависят от температуры и времени.

Таблица 3.14

**Фазы, получаемые при горячем алюминировании  
(по литературным данным)**

Фаза	Химическая формула	Содержание, мас.%	Тип решётки	Микротвёрдость, МПа (в скобках нагрузка, Н)
Al	Al		ГЦК	250 (HV 0,2)
$\eta$	$Fe_2Al_5$	52–55 Al	Орторомбическая	~ 10 000 (100–300)
$\zeta$	$FeAl_2$	49 Fe	–	~ 7 000 (HV 0,2)– 12 000 (140)
$\vartheta$	$FeAl_3$	41 Fe	Ромбическая	3 500–9 000
Комплексный карбид	$Fe_3AlC_x$	9 Al		6 400 (HV 0,2)
Твёрдый раствор Fe–Al-системы		33–0 Al	ОЦК	1 900–2 500 (134)

Преобладающей составляющей является фаза  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , скорость роста которой довольно велика (коэффициент диффузии  $D$  для алюминия в этой фазе в диапазоне температур 630–730 °С составляет от  $0,15 \cdot 10^{-5}$  до  $2,7 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с). Поэтому температура ванны и полосы, а также продолжительность погружения должны соответствовать нижнему технически возможному пределу. Уменьшение толщины возникшего диффузионного слоя уже невозможно (если не считать процессов деформации, при которых слой сплава разрывается).

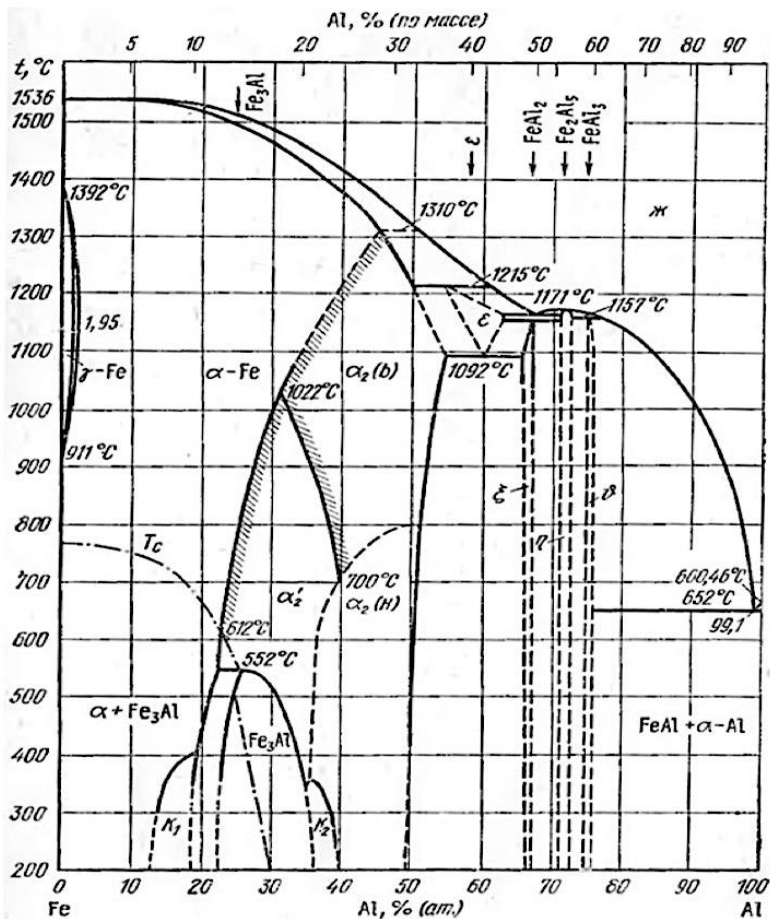


Рисунок 3.32 – Диаграмма состояния системы Fe–Al

Верхний алюминиевый слой возникает над слоем сплава при выходе стальной полосы из жидкой ванны алюминирования. Суммарный состав этого покрытия соответствует химическому составу ванны. В зависимости от легирования ванны и наличия в ней загрязнений могут появляться различные фазы. После извлечения из ванны слой сплава может продолжать

расти в зависимости от температуры и энтальпии покрываемого предмета, а также от интенсивности охлаждения.

Толщина слоя сплава с ростом температуры ванны растет по степенному закону с показателем степени  $> 1$ , а с увеличением продолжительности погружения – по параболическому закону в зависимости от времени. При большинстве способов алюминирования методом погружения в алюминиевый сплав кинетика диффузии, а, следовательно, химический состав, морфология и рост фаз, слоев сплава существенно зависят от легирующих добавок, вводимых в ванну.

При горячем алюминировании большое промышленное значение имеет кремний, который добавляют в жидкий алюминий в количестве до 10 %. Этим достигается резкое уменьшение роста слоя сплава и подавляется образование слоя сплава в виде язычков. С увеличением содержания кремния до 11,6 % температура солидуса ванны алюминирования снижается. Верхний слой покрытия состоит из фаз  $\alpha$ -Al, Al-Fe-Si и Si, а слой сплава – из фаз  $Fe_2Al_5$ ,  $FeAl_3$  и Al-Fe-Si.

Горячее алюминирование осуществляется с помощью периодических и непрерывных процессов. Если проводить классификацию процессов по требуемой предварительной обработке, то можно назвать следующие способы:

- с нанесением и сушкой растворов флюса;
- с применением расплавленных флюсов;
- с предварительной обработкой в реакционном газе;
- с предварительным нанесением какого-либо металлического покрытия, например, кобальта, меди, олова, цинка (дан-

ные о промышленном применении таких процессов пока отсутствуют).

Горячеалюминированную стальную полосу получают по аналогии с процессом на современных агрегатах непрерывного действия с предварительной обработкой реакционным газом и с устройством для регулирования покрытия (воздушный нож). Пассивирование поверхности алюминия может быть обеспечено последующим хроматированием.

Свойства горячеалюминированных стальных листов зависят от состава и структуры покрытия и марки стали полосы (рис. 3.33, [91]).

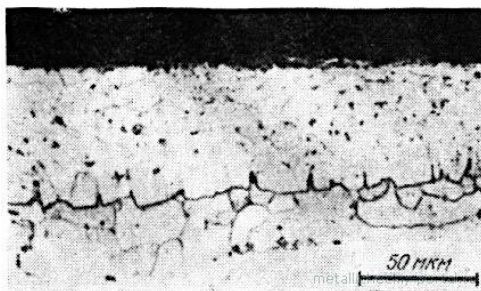


Рис. 3.33 – Структура поперечного сечения горячеалюминированного стального листа с покрытием типа AlSi5 (Al с 5% Si) после холодной прокатки с обжатием  $\epsilon = 30\%$  и термической обработки (535 °С, 4 ч) [91]

Слой покрытия на малоуглеродистой стальной полосе доходит до 100 мкм. Слой сплава имеет толщину до 60 мкм. Поэтому последующая обработка давлением возможна лишь в ограниченных пределах ввиду опасности отслоения покрытия. Однако коррозионная стойкость получается весьма высокой, равно как и окалиностойкость и жаростойкость, благодаря наличию проросшего слоя сплава железо–алюминий.

В ваннах алюминий–кремний (содержание кремния до 10 %, температура ванны около 680 °С, время погружения до 5 с) покрытие на малоуглеродистой стальной полосе имеет толщину 25–40 мкм, а слой сплава – около 10 мкм. Ввиду меньшей толщины и твердости покрытия возможно проведение обычных операций обработки листа давлением.

Проводятся исследования с целью проверки возможности применения холодной прокатки, сопровождающейся разрушением слоя сплава, в сочетании с последующей термической обработкой, проведенной по определенному режиму для повышения пластичности горячеалюминированных листов.

Важнейшими процессами переработки горячеалюминированных стальных листов являются резка, вырубка, гибка, фальцовка, тиснение, профилирование, вытяжка и глубокая вытяжка, причем должны применяться листы из соответствующих сталей. Кроме того, возможно эмалирование.

#### *Способы получения многокомпонентных покрытий*

В настоящее время получает развитие процесс диффузионного насыщения поверхностных слоёв обрабатываемых деталей двумя и более элементами. Существуют два способа получения многокомпонентных покрытий – одновременное и последовательное насыщение. В связи с этим одновременное насыщение двумя или тремя элементами рекомендуется обозначать:  $\text{Э}_1 + \text{Э}_2(\text{Al} + \text{Cr})$  или  $\text{Э}_1 + \text{Э}_2 + \text{Э}_3(\text{Al} + \text{Cr} + \text{Si})$ , последовательное насыщение, например, сначала хромом, а затем алюминием:  $\text{Cr} + \text{Al}$  и, наконец, вначале двумя, а затем третьим:  $\text{Al} + \text{Cr} + \text{Si}$  [94].

Установлено, что при одновременном насыщении происходит диффузия двух элементов  $\text{Э}_1$  и  $\text{Э}_2$ , но концентрация одного из них в диффузионном слое может быть незначительной, не оказывающей влияния на изменение микроструктуры диффузионного слоя по сравнению с однокомпонентным насыщением. В другом случае содержание элементов  $\text{Э}_1$  и  $\text{Э}_2$  в поверхностном слое достигает значительной величины, вследствие чего происходит изменение микроструктуры слоя: возможно образование твердого раствора с высокой концентрацией насыщающих элементов или образование интерметаллических соединений. С увеличением продолжительности процесса насыщения возможно повышение концентрации одного из элементов в поверхностной зоне диффузионного слоя и уменьшение концентрации другого элемента. Такое же распределение элементов в диффузионном слое можно наблюдать и при последовательном насыщении. Состав и активность исходной среды, а также диффузионные перемещения элементов и воздействие градиента химического потенциала играют большую роль при формировании многокомпонентных покрытий. При насыщении в порошковой смеси, состоящей из 32 % Al, 32 % В и 32 % Сг (остальное — активатор), например, в поверхностной зоне алюмосилицированного посредством диффузии слоя содержится 6 % В, 12 % Сг и 24 % Al [94].

Алюмосилицирование (alumosiliconizing) — ХТО с одновременным насыщением поверхностного слоя сталей, Ni-Cr, Cu- и Ti-сплавов преимущественно для повышения жаростойкости и реже для повышения жаростойкости и реже коррозионной стойкости изделий из газовой фазы в порошках Si

и Al-содержащих веществ, из паст и суспензий с использованием разных методов нагрева, из жидкой фазы в расплавах на основе Al и других материалов и из газовой фазы. Содержание Al и Si в поверхностном слое, а также его толщина зависят от соотношения  $\text{SiO}_2$  и Al в алюминотермической смеси. Алюмосилицированные слои толщиной 50–100 мкм образуются в стали при нагреве до 900–1000 °С и содержании в смеси 25–40 % Al. При содержании < 20 % Al происходит силицирование, а при > 40 % Al – преимущественно алитирование. Для сплавов других классов это соотношение будет другим. Жаростойкость алюмосилицированных слоёв на углеродистой и легированных сталях при температуре более 900 °С значительно выше, чем силицированных, но несколько ниже алитированных [95].

Алюмосилицирование осуществляют в контейнерах с плавкими затворами в интервале температур 900–1100 °С. Продолжительность насыщения зависит от требуемой глубины слоя и составляет 2–10 час. Для такого вида ХТО могут быть использованы вещества любой степени чистоты в составе смесей порошков алюминия и кремния. Для алюмосилицирования углеродистых сталей с целью повышения его насыщающей способности известны составы порошковой смеси, включающей, мас. %, [96]:

- окись алюминия – 67–69;
- порошок алюминия – 6–9;
- лигатура Сцемиш-3 (состав, мас. %: редкоземельные элементы 15, алюминий 10, кремний 60, железо в примеси – остальное (ТУ 14-5-78-76)) – 21–24, 30;



– калий борфтористый – 1–3,  
а также [97]:

- окись кремния – 25–35;
- алюминий – 25–35;
- окись меди – 25–35;
- калий фтористый – 1–3;
- окись алюминия – остальное.

В свою очередь повышение эффективности процесса алюмосилицирования достигается при использовании состав порошковой смеси, включающей, мас. %, [98]:

- окись кремния – 30–35;
- окись алюминия – 42–54;
- алюминий – 15–20;
- фтористый натрий – 1–3.

Кроме алюмосилицирования модифицирование свойств в поверхностном слое достигается при использовании процессов алюмохромирования, алюмоциркониования, алюмоборирования, алюмохромосилицирования и др., обеспечивающих значительное повышение износостойкости даже в условиях сухого трения без смазки, жаростойкости, а также разрабатываются новые композиции.

### *3.5.6. Наноориентированные методы обработки деталей*

Современный этап развития машиностроительной промышленности страны характеризуется ужесточением ряда требований к эксплуатационным характеристикам производимой предприятиями автотранспортной техники.

В настоящее время ряд совокупных преимуществ использования группы методов физического осаждения из паровой фазы (рис. 3.34, [99]) применительно к процессам поверхностного упрочнения, уменьшения трения и увеличения износостойкости деталей машин позволяют эффективно достигать значимых результатов. Эта группа методов часто обозначается английской аббревиатурой PVD (Physical Vapour Deposition).

В методах этой группы материал для покрытия сначала переводится из конденсированного состояния в состояние пара, затем проводится его транспортировка к подложке (поверхности обрабатываемой детали), где происходит осаждение материала покрытия из паровой фазы и формирование покрытия. Использование вакуума облегчает перевод материала в паровую фазу.

Классификация метода внутри методов этой группы на-ноориентированных методов обработки деталей определяется используемым сочетанием способов:

- испарения;
- транспортировки;
- осаждения.

# Наноориентированные технологии обработки поверхности

## Технологии, основанные на химических процессах

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD-технологии)

- Восстановление  $2MeG + H_2 \rightarrow 2Me + 2HG$
- Пиролиз карбониллов  $Me_x(CO)_y \rightarrow xMe + yCO$
- Диспропорционирование хлористый аммония  $\rightarrow Al + AlCl_3$
- Взаимодействие с промежуточными компонентами  $MeCl + CH_4 \rightarrow MeC + HCl$
- Осаждение при разложении металлоорганических соединений (MOCVD-технология)

Осаждение с использованием плазмы тлеющего разряда  $Ti^+ + N^+ \rightarrow TiN$

Световая и электронная литография

Осаждение из растворов металлоорганических соединений

Химическое и электрохимическое окисление, например анодирование

## Технологии, основанные на физических процессах

Физическое осаждение из паровой фазы (PVD-технологии)

- Термическое испарение (электродуговое, лазерное, электронно-лучевое, индукционное и т.п.)
- Катодное и магнетронное распыление
- Ионное осаждение (энергия до 1 кэВ)
- Ионное плакирование или перемешивание
- Ионная имплантация
  - низкоэнергетическая 2-5 кэВ
  - высокоэнергетическая 2-30 кэВ

Газотермическое напыление

- Высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF)
- Плазменное напыление на воздухе (APS) и в контролируемой атмосфере (VPS)

Лазерные методы

- Лазерное легирование или имплантация
- Лазерная аморфизация поверхности

Интенсивная пластическая деформация поверхностного слоя, ультразвуковое воздействие

Рис. 3.34 – Примерная классификационная схема наноориентированных технологий обработки поверхности

Широкое распространение PVD-методов обусловлено такими причинами, как:

- возможность получения очень равномерных поверхностных слоев толщиной от менее 1 нм до 200 мкм с очень хорошей воспроизводимостью свойств;

- размер покрываемой поверхности может быть ограниченным, а может в ряде случаев (магнетронное напыление) составлять полосы практически неограниченной длины;

- возможность селективного нанесения покрытий;

- почти неограниченный выбор материалов подложки (теоретически материал подложки может быть любым);

- достаточная гибкость к требованиям по температуре подложки; широкий выбор материалов для поверхностных слоев (металлы, сплавы, химические соединения);

- возможность получения многослойных покрытий со слоями разной толщины и из разных материалов;

- изменение состава, структуры и свойств слоев путем варьирования технологическими параметрами нанесения;

- возможность выполнения требований к высокой чистоте материала покрытия;

- минимальное загрязнение окружающей среды.

К недостаткам этой группы методов можно отнести:

- сложность и большую стоимость технологического и контрольного оборудования;

- необходимость очень высокой квалификации обслуживающего персонала;

- сравнительно низкую производительность;

– сложность разработки технологического режима для конкретного случая получения покрытия, особенно для получения покрытий из соединений при выдерживании большой точности химического состава;

– необходимость специальной подготовки покрываемых поверхностей.

Иногда PVD-методы физического осаждения из паровой фазы называют также газопазным осаждением, вакуумным или термическим напылением. Типичная схема вакуумной установки для нанесения покрытия PVD-методом с системой управления и контроля технологическими параметрами приведена на рис. 3.35 [99].

Материал для покрытия посредством термического испарения переводится в состояние пара из конденсированного состояния в вакууме при давлении порядка  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  Па ( $10^{-5}$ – $10^{-7}$  мм.рт.ст.). При таком давлении длина свободного пробега атомов или молекул составляет порядка нескольких метров. Полученная в результате нагрева паровая фаза напыляемого вещества свободно осаждается на подложку, имеющую температуру намного ниже, чем температура паровой фазы. В зависимости от источника нагрева получили распространение следующие варианты метода: электротермический нагрев (прямое пропускание электрического тока или нагрев в тигле), нагрев в индукторе, испарение за счет электродугового разряда, нагрев электронным или лазерным лучом. Большинство этих методов рассчитано на испарение металлических материалов. Использование вакуума приводит к тому, что в ряде случаев температура, при которой достигается требуемая ско-

рость испарения, обеспечивающая нужную производительность процесса, получается ниже температуры плавления испаряемого вещества.

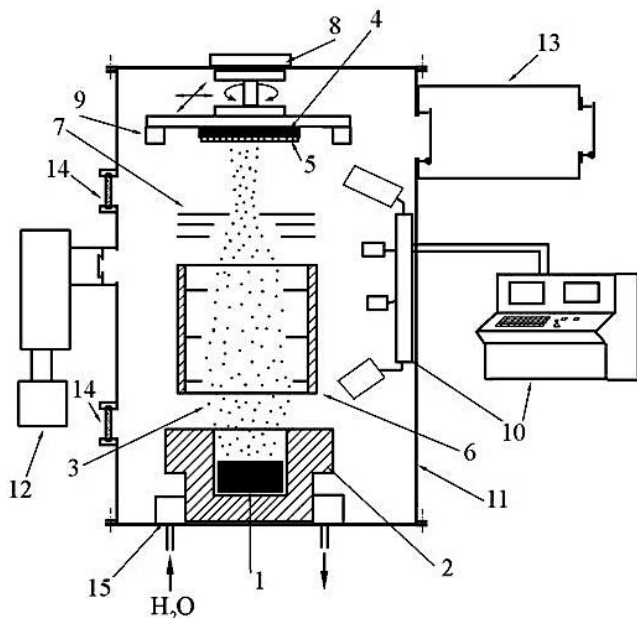


Рис. 3.35 – Типичная схема установки для нанесения покрытия PVD-методом [99]:

1 – материал для покрытия; 2 – система перевода материала в паровую фазу; 3 – поток испарившегося вещества; 4 – подложка; 5 – формирующееся покрытие; 6 – система транспортировки материала покрытия в паровой фазе к подложке; 7 – система фокусировки (и/или сканирования) потока вещества, осаждающегося на подложку; 8 – система закрепления подложки и ее контролируемого перемещения; 9 – система регулирования температуры нагрева подложки; 10 – система управления и контроля технологическими параметрами (температура подложки, скорость перевода материала в паровую фазу, давление в камере, скорость осаждения покрытия, толщина покрытия и др.); 11 – вакуумная камера; 12 – система создания и поддержания высокого вакуума (система вакуумных задвижек, форвакуумных и высоковакуумных насосов, азотная ловушка и др.); 13 – шлюзовая камера и система подачи и смены подложек; 14 – смотровые контрольные окна; 15 – система охлаждения

Для оценки рабочих температур нагрева обычно используют температуру, позволяющую обеспечивать значение установившегося давления паров испаряемого материала не ниже 1 Па ( $10^{-2}$  мм.рт.ст.). Для большинства материалов рабочие температуры испарения находятся в пределах 1100–2600 °С. Скорость осаждения покрытий может составлять от нескольких ангстрем до нескольких микрон в секунду (например, для W – до 5 мкм/с, для Al – до 40 мкм/с). Для улучшения адгезии или для создания определенной структуры осаждающегося покрытия в ряде случаев применяется подогрев подложки.

Для создания покрытия из сплавов и соединений, как правило, проводят испарение каждой компоненты из отдельного источника. Это связано с тем, что при испарении сложного вещества его компоненты могут иметь сильно различающиеся значения давления паров. В этом случае состав паровой фазы, а, следовательно, и состав покрытия будет отличаться от состава испаряемого вещества. Кроме того, испарение соединений часто сопровождается процессами диссоциации и/или ассоциации, что также препятствует получению заданного состава покрытия. Непосредственное испарение соединения используется только в случае одинаковой летучести компонентов и перехода вещества в паровую фазу в виде неразложенных молекул.

К достоинствам метода термического испарения относится относительная простота оборудования и контроля процесса, а к недостаткам – низкая адгезия покрытия вследствие малой энергии осаждающихся на подложку атомов или моле-

кул и высокая чувствительность к наличию на поверхности подложки посторонних пленок и загрязнений. Влияние этих недостатков можно несколько снизить за счет использования специальных методов подготовки поверхности (ультразвуковая очистка поверхности, химическая или электрохимическая очистка и/или травление, ионное травление).

В последние годы активно ведутся прикладные исследования по получению тонких покрытий и слоистых композитов на их основе с использованием для испарения материалов излучения импульсного лазера с очень коротким временем импульса (вплоть до фемтосекундного диапазона).

Для получения слоев из металлических материалов используют катодное распыление, в обеспечение повышения производительности которого используют метод магнетронного распыления, концентрирующего плазму на мишени-катоде наложением магнитного поля на область разряда (рис. 3.36, [99]).

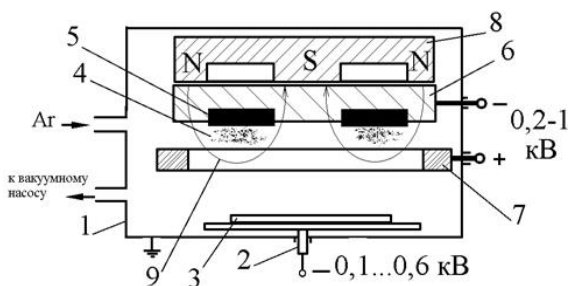


Рис. 3.36 – Схема магнетронного распыления [99]:

1 – вакуумная камера; 2 – держатель подложки (в двухэлектродном методе также является анодом); 3 – подложка; 4 – зона концентрации плазмы тлеющего разряда; 5 – распыляемый материал; 6 – катод; 7 – анод кольцевой или рамочной формы; 8 – магнит; 9 – силовые линии магнитного поля



Силловые линии магнитного поля направлены от одного полюса постоянного магнита к другому. Траектории движения электронов располагаются между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля. В этих местах и локализуется интенсивное образование плазмы и протекание процессов распыления. За счет такой локализации появляется возможность распыления не только металлических, но и диэлектрических и полупроводниковых материалов. Метод магнетронного распыления позволяет снизить нагрев подложки до 100–250 оС и обеспечить скорость осаждения до 1–2 мкм/мин.

Значительно усовершенствованный вариант методов катодного и магнетронного распыления представляет собой разновидность PVD-методов физического осаждения из паровой фазы – ионно-лучевое распыление – технология, основанная на использовании концентрированных поток ионов, относящаяся к так называемым «высоким технологиям» и являющаяся результатом междисциплинарного подхода к достижениям различных отраслей науки и техники. Главное отличие этого усовершенствованного варианта методов катодного и магнетронного распыления, а именно – ионно-лучевого распыления – состоит в том, что ионы инертного газа подаются к распыляемому материалу (мишени) из отдельно расположенного независимого ионного источника в виде концентрированного лучевого потока с энергией 1–10 кэВ (рис. 3.37). Процесс ведут в вакууме  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Па.

Концентрация плазмы разряда внутри источника ионов позволяет избежать сильного разогрева материала подложки.

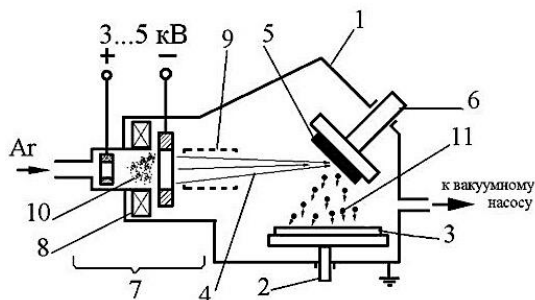


Рис. 3.37 – Схема ионно-лучевого распыления [99]:

1 – вакуумная камера; 2 – держатель подложки; 3 – подложка; 4 – концентрированный поток ионов; 5 – распыляемый материал; 6 – держатель мишени; 7 – ионно-лучевой источник; 8 – магнитная система концентрации плазмы тлеющего разряда; 9 – устройство фокусировки ионного луча; 10 – зона концентрации плазмы тлеющего разряда; 11 – поток частиц осаждающегося на подложку материала

Недостатком метода ионно-лучевого распыления является сложность точного соблюдения химического состава осаждаемого покрытия. Это связано с тем, что при столкновении ионов с поверхностью мишени в ней протекает целый комплекс сложных процессов (в т.ч. преимущественное распыление, перемешивание, радиационно-стимулированные диффузия и сегрегация, адсорбция Гиббса), которые могут изменять химический состав верхнего слоя мишени и напыляемого материала.

Дальнейшим развитием метода термического напыления покрытий является метод ионного плакирования (осаждения), заключающийся в том, что паровая фаза материала, получаемая с помощью термического испарения, ионизируются и переходят в состояние плазмы за счёт возбуждения между испарителем и подложкой (покрываемым изделием) тлеющего разряда (рис. 3.38). Заряженные частицы под действием

электромагнитного поля ускоряются и с достаточно высокой энергией (0,5–1,2 кэВ) подлетают к подложке. В результате между частицами напыляемого материала и подложкой создается более прочное соединение, а формирующееся покрытие обладает хорошей адгезией и высокой плотностью.

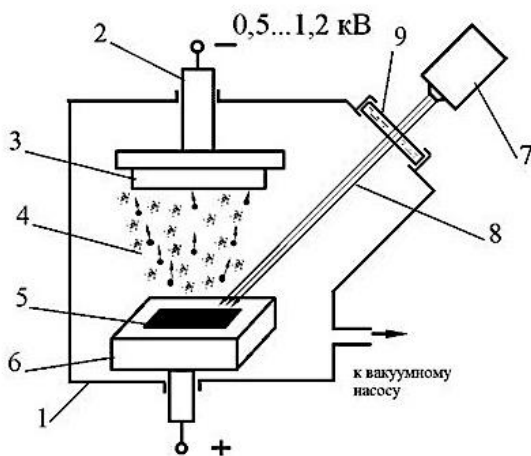


Рис. 3.38 – Схема метода ионного плакирования [99]:

1 – вакуумная камера; 2 – держатель подложки – катод; 3 – подложка; 4 – зона плазмы тлеющего разряда; 5 – испаряемый материал; 6 – испаритель – анод; 7 – лазер и устройства фокусировки и управления лазерным лучом; 8 – лазерное излучение; 9 – прозрачное для лазерного излучения окно

Процесс ведут при остаточном давлении 0,1–1,0 Па, что обеспечивает сохранение скорости подлёта к подложке ионизируемых частиц при возможном их переходе в неионизируемое состояние. К достоинствам метода относятся также сравнительно низкая температура нагрева подложки и простота реализации. Однако эффект рассеяния и одновременное осаждение ионизированных и неионизированных частиц не всегда позволяют обеспечить хорошую равномерность и одно-

родность покрытий. Подложка должна быть электропроводной. Для испарения материала может применяться любой метод термического испарения, однако наиболее перспективным обычно считается использование лазерного излучения. В последнем случае достаточно легко можно реализовать получение покрытий, состоящих из нескольких нанослоев различных материалов.

Основанный на внедрении ионов высоких энергий в поверхность материала метод ионной имплантации проводят в вакууме порядка  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  Па с помощью ионно-лучевых ускорителей (имплантеров). Эти установки (рис. 3.39) включают один или несколько ионных источников, в которых происходит перевод материала в ионизированное состояние плазмы.

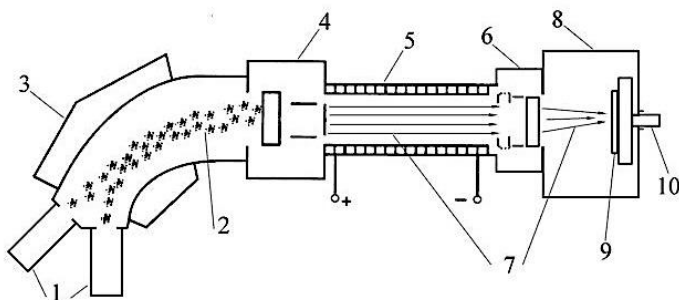


Рис. 3.39 – Схема метода ионной имплантации [99]:

- 1 – источники ионов; 2 – поток ионов; 3 – систему анализа и сепарации ионов; 4 – система фокусировки; 5 – ускоритель ионов; 6 – система стабилизации и вакуумного сканирования ионного луча; 7 – ионный луч; 8 – вакуумная камера; 9 – модифицируемый материал; 10 – держатель модифицируемого материала (образцов)

Имплантируемые ионы могут создаваться электродуговым методом, методами термического испарения (в т.ч. лазерного испарения), совмещенными с тлеющим разрядом и

т.п. Образовавшиеся ионы поступают в систему анализа и сепарации, где от основного пучка отделяются ионы нежелательных примесей. После сепарации пучок ионов с помощью фокусирующих линз концентрируется в луч, который попадает в ускоритель, где ионы разгоняются до высоких энергий в электрическом поле. Для дальнейшей стабилизации ионного луча и осуществления его сканирования служит система электрических линз и отклоняющих пластин.

Попадая на модифицируемый материал, ионы внедряются в него на глубину 5–500 нм в зависимости от их энергии. Условно выделяют низкоэнергетическую ионную имплантацию с энергией ионов 2–10 кэВ и высокоэнергетическую имплантацию с энергией ионов 10–400 кэВ. В зависимости от конструкции имплантера диаметр пятна ионного луча на поверхности обрабатываемого материала может составлять от 10 до 200 мм, а значение среднего ионного тока 1–20 мА. Величина дозы ионного облучения обычно составляет  $10^{14}$ – $10^{18}$  см<sup>-2</sup>.

При взаимодействии бомбардирующих ионов с поверхностными слоями модифицируемого материала протекает целый комплекс сложных процессов. Кроме собственно имплантации (проникновения) ионов в поверхность материала протекают, в частности, такие процессы, как:

- распыление поверхности;
- развитие каскадов столкновений;
- каскадное (баллистическое) перемешивание атомов материала в поверхностном слое;
- радиационно-стимулированная диффузия;

- образование метастабильных фаз;
- радиационно-стимулированная сегрегация (перераспределение атомов материала в поверхностном слое);
- преимущественное распыление;
- адсорбция Гиббса (изменение состава поверхности за счет уменьшения свободной энергии);
- разогрев и др.

Соотношение между этими процессами зависит от типа имплантируемых ионов, модифицируемого материала и технологического режима обработки.

Основными достоинствами ионной имплантации как метода создания модифицированных поверхностных нанослоев являются:

- возможность получать практически любые сочетания материалов в поверхностном нанослое;
- нет явной границы раздела;
- независимость от пределов растворимости компонентов в твердой фазе (т.е. можно получать такие сплавы, которые невозможны в обычных условиях из-за термодинамических ограничений);
- низкие температуры модифицируемого материала и отсутствие заметных изменений размеров, структуры и свойств основного материала;
- нет явной границы раздела;
- отсутствие проблемы адгезии;
- контролируемость глубины обработки;
- хорошая воспроизводимость и стабильность процесса;
- высокая чистота процесса в вакууме;

– возможность за счет высокоточного сканирования ионного луча по обрабатываемой поверхности создавать сложные поверхностные наноструктуры;

– возможность одновременной или последовательной имплантации ионов различных материалов.

К недостаткам метода относятся: возможность обработки поверхностей материалов только в зоне прямого действия ионного луча, малая глубина проникновения ионов в материал (особенно при низких энергиях), протекание процессов распыления поверхности, высокая стоимость и сложность оборудования и обработки, сложность, недостаточная изученность и трудность контролирования всего комплекса протекающих при ионной имплантации процессов.

Особенностью метода ионно-лучевого перемешивания является ионное облучение композиции из материала с уже нанесенным поверхностным слоем. Бомбардирующие поверхность ионы инертного газа выбивают поверхностные атомы материала слоя и основы из их равновесных положений, вызывая каскады атомных столкновений. В результате граница между поверхностным слоем и основой размывается и происходит перемешивание. Этот метод позволяет преодолеть такие недостатки ионной имплантации, как ограничение максимальной концентрации легирующего элемента эффектом распыления, возможность снижения энергии ионов, времени и доз ионного облучения. Процесс ведут в вакууме  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Па. В качестве инертного газа чаще всего используют аргон или ксенон. Использование ионов с более высокими атомными

номераи приводит к повышению эффективности процессов перемешивания.

Наноструктурное состояние при применении лазерной группы методов достигается в тонких поверхностных слоях металлических материалов или изделий, полученных по традиционным технологиям, путем взаимодействия вещества с лазерным излучением высокой плотности. Используется импульсное лазерное излучение с плотностью энергии  $10^3$ – $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> и временем импульса  $10^{-2}$ – $10^{-9}$  с. Применяется и непрерывное излучение СО<sub>2</sub>-лазеров с плотностью энергии  $10^5$ – $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> со скоростями сканирования луча, обеспечивающими время взаимодействия материала с излучением  $10^3$ – $10^8$  с. Под действием лазерного облучения поверхностный слой материала толщиной 0,1–100 мкм очень быстро расплавляется и затем затвердевает со скоростями охлаждения  $10^4$ – $10^8$  К/с. При этом основная масса металлического материала вследствие кратковременности термического воздействия не нагревается и обеспечивает высокие скорости теплоотвода. Высокие скорости охлаждения позволяют достигать получения нанокристаллической или даже аморфной структуры. В последнем случае нанокристаллическое состояние получают с помощью проведения дополнительной контролируемой кристаллизации при термообработке.

Лазерное легирование или лазерная имплантация связана с дополнительным введением в оплаваемый поверхностный слой легирующих веществ. Такое введение может проводиться как за счет предварительного нанесения тонкой пленки легирующего вещества на поверхность обрабатывае-



мого материала, так и за счет инъекции частиц порошка (в том числе наночастиц) в струе газа в зону воздействия лазерного излучения. При этом легирование может преследовать две основные цели:

- создание на поверхности модифицированного слоя с химическим составом и, следовательно, свойствами, отличающимся от основного металла;

- облегчение формирования наноструктурного или аморфного состояния при затвердевании оплавленного поверхностного слоя.

Наноориентированные методы обработки деталей базируются не только на технологиях, основанных на физических процессах (PVD-процессах), но и химических процессах осаждения покрытий из паровой фазы (CVD-процессах химического осаждения покрытий), преимуществом которых является то, что они практически не имеют ограничений по химическому составу покрытий. Все присутствующие частицы параметров CVD-процесса могут быть осаждены на поверхность обрабатываемого материала. Какие покрытия при этом образуются, зависит от комбинации материалов и параметров CVD-процесса. Если CVD-процесс протекает при заполнении рабочей камеры (рис. 3.40, [100]) реакционным газом (азотом, кислородом, углеводородным), то происходит нанесение нитридных, оксидных и карбидных покрытий. При этом происходит химическая реакция между атомами осаждаемых металлов и молекулами реакционного газа. Состав покрытия зависит от парциального давления последнего и скорости осаждения покрытия.

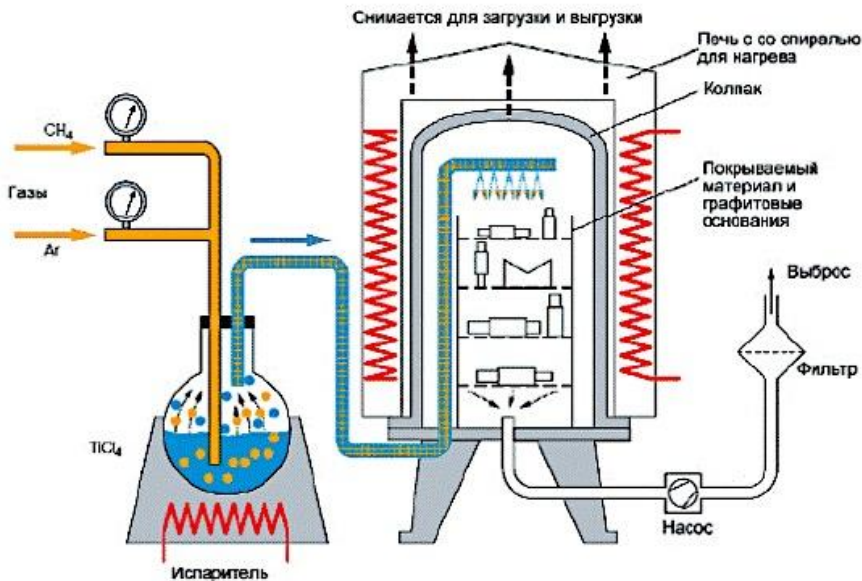


Рис. 3.40 – Схема CVD-процесса [100]

При химическом осаждении покрытия CVD-процесса происходят химические реакции на или около поверхности покрываемого материала. В противоположность методам физического осаждения покрытий PVD-процессов, при которых твердые материалы покрытия переводятся в газообразную фазу путем испарения или распыления. При реализации CVD-процесса в камеру подается смесь газов  $\text{CH}_4$  и  $\text{Ar}$ , в частности (см. рис. 3.40) из набора реакционных газов  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ .

Для протекания необходимых химических реакций в CVD-процессах требуется температура до  $1100^\circ\text{C}$ . Это необходимое условие существенно ограничивает число материалов, на которые можно нанести покрытие CVD-методом. И, если

большинство твердых сплавов выдерживают такой нагрев без последствий, то термообработанные быстрорежущие стали теряют все свои свойства в результате отпуска.

Химическое осаждение из паровой фазы в CVD-процессах пленок на поверхность нагретых деталей из соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии, как правило, проводят в специальной камере при пониженном давлении посредством использования химических реакций восстановления, пиролиза, диспропорционирования [101]. В ряде случаев могут использоваться реакции взаимодействия основного газообразного реагента с дополнительным. Наиболее часто в качестве таких соединений используют карбонилы, галогены, металлоорганические соединения. Например, галогениды металлов восстанавливаются водородом до металла с образованием соединения галогенов с водородом, а карбонилы с помощью реакции пиролиза разлагают на металл и окись углерода. Наиболее оптимальное протекание химических реакций происходит чаще всего при температурах 500–1500 °С. Поэтому обрабатываемые детали нагревают до этих температур, что обеспечивает локализацию химической реакции у поверхности деталей, а также оптимальное протекание процесса, высокие свойства покрытия и хорошую адгезию.

Образование покрытия происходит путем последовательного наложения осаждающегося материала. Высокие температуры процесса могут также активизировать процессы твердофазной или газофазной диффузии элементов между покрытием и подложкой. Метод обеспечивает получение покрытий толщиной 1–20 мкм со скоростью 0,01–0,1 мкм/мин. Ме-

тод можно использовать для нанесения покрытия на внутреннюю поверхность трубок и отверстий. Кроме металлических пленок можно получать также пленки из бора, боридов, углерода, карбидов, нитридов, оксидов, кремния и силицидов.

Основным недостатком CVD-метода является необходимость нагрева деталей до высоких температур. С одной стороны, это оказывает отрицательное влияние на механические свойства и структуру подложки, а с другой – вызывает дополнительные проблемы в случае необходимости получения наноструктурного состояния самого покрытия.

Нивелирование основного недостатка CVD-метода достигается осаждением пленочных покрытий использованием плазмы тлеющего разряда по схеме описанных выше методов катодного и магнетронного распыления или ионного плакирования. Существуют две разновидности рассматриваемого метода. При реактивном распылении материал мишени в виде ионов взаимодействует в плазме тлеющего разряда с ионами активной газовой среды. На поверхность обрабатываемых деталей осаждается покрытие в виде соединения. Типичным примером может служить получение покрытия из нитрида титана, когда в плазме тлеющего разряда происходит взаимодействие ионов титана и азота. Вторая разновидность часто носит название «ионноактивированное химическое осаждение из паровой фазы». В этом случае используются аналогичные CVD-методу химические реакции, но из-за активации плазмой тлеющего разряда необходимые для их протекания температуры снижаются до 200–300 °С. Такой подход позволяет преодолеть основной указанный выше недостаток CVD-

метода. Однако при этом практически невозможно получить покрытий с очень высокой чистотой химического состава, так как из-за недостаточной десорбции при низкой температуре подложки в формирующееся покрытие могут проникать примеси реакционных газов.

В целом, CVD-технологии основаны на гетерогенных химических реакциях в парогазовой среде, окружающей изделие, в результате которых образуются покрытия. Исходными продуктами служат газообразные галогениды, при взаимодействии которых с другими составляющими смесей (водородом, аммиаком, окисью углерода и т.д.) образуются покрытия. Разложение галогенида происходит вследствие термической химической реакции ( $T = 1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Газовая среда может содержать как пары кристаллизующегося материала, так и газообразные реагенты, способные в процессе химических реакций на подложке образовать необходимый для эпитаксиального роста материал. Химический состав, давление газа в проточных камерах, где газ-носитель, содержащий соответствующие реагенты, пропускается над нагретой монокристаллической подложкой, и температура подложки являются главными параметрами, контролирующими процесс осаждения и свойства осажденных пленок.

В практике химического осаждения пленок из металлоорганических соединений преимущественно используются алкилы металлов с метиловой ( $\text{CH}_3$ ) и этиловой ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) группами радикалов. Большинство из них – это жидкости при комнатной температуре. Их вводят в реакционную камеру в потоке газ-носителя, предварительно насыщенного парами данного со-

единения в барботере, где газ-носитель проходит («пробулькивает») через жидкое металлоорганическое соединение. Осаждение может проводиться как при атмосферном, так и при пониженном давлении реагентов в камере. Установка для химического осаждения из металлоорганических соединений показана на рис. 3.41 в варианте, типичном для осаждения GaAs и гетероструктур GaAlAs. Триметилгаллий  $((\text{CH}_3)_3\text{Ga})$  и триметилалюминий  $((\text{CH}_3)_3\text{Al})$  служат источником металла третьей группы. Элементы пятой группы обычно вводятся в форме гидридов, таких как  $\text{AsH}_3$ , как это показано на рис. 3.41.

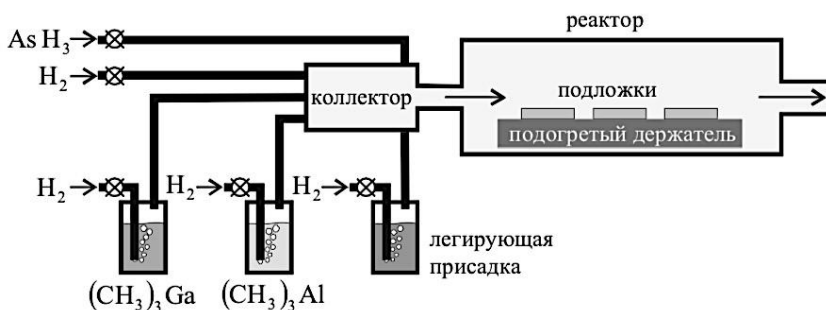
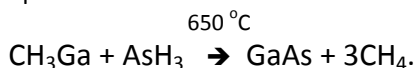


Рис. 3.41 – Принципиальная компоновка установки для химического осаждения пленок из газовой фазы металлоорганических соединений [102]

Химические превращения, происходящие на нагретой поверхности подложки, схематически можно представить следующей реакцией:



Акцепторные примеси, такие как Zn или Cd, могут быть введены в реакцию камеру в составе алкилов, а донорные, такие как Si, S, Se, — в составе гидридов.

## Контрольные вопросы

1. Какие требования предъявляются к покрытиям?
2. Назовите преимущества и недостатки химико-термической обработки (ХТО) сталей?
3. Какие стадии включает в себя технологический процесс ХТО?
4. Каковы виды и особенности цементации и азотирования?
5. Можно ли цементировать высокоуглеродистую сталь?
6. Зависит ли содержание углерода в поверхностном слое обрабатываемой детали от температуры цементации?
7. В каких случаях применяют цементацию, азотирование, борирование, металлизацию?
8. Какие свойства имеют карбидные диффузионные покрытия?
9. Какие материалы можно подвергать методом ХТО?
10. Можно ли упрочнять готовые изделия методом ХТО?
11. Какие процессы ХТО самые производительные?
12. При каких процессах ХТО достигается высокая коррозионная стойкость поверхности сталей?
13. Почему комплексное насыщение материалов несколькими легирующими элементами предпочтительнее, чем одним?
14. Какие существуют методы цементации?
15. Объясните процесс азотирования стали.
16. В чем преимущества процесса нитроцементации по сравнению с цементацией углеродистых сталей?

17. Как осуществляется выбор температур для обработки сталей после цементации?

18. С какой целью осуществляется хромирование изделий?

19. Какая химико-термическая обработка позволяет получить максимально высокие значения поверхностной твердости (износостойкости) изделий? Почему?

19. Перечислить основные элементы, которые при ХТО, внедряясь в поверхность, обеспечивают повышение коррозионной стойкости сталей.

20. Перечислить основные элементы, которые при ХТО, внедряясь в поверхность, обеспечивают повышение жаростойкости сталей.

21. В чем суть газотермического способа нанесения покрытий? Перечислите методы газотермического напыления.

22. В чем достоинства и недостатки газопламенного метода напыления?

23. В чем достоинства и недостатки плазменного способа нанесения покрытий?

24. В чем достоинства и недостатки детонационного напыления?

25. Какую структуру имеют газотермические покрытия?

26. Перечислите основные свойства газотермических покрытий.

27. Какую предварительную обработку проходят детали перед газотермическим напылением?

28. Какие классы порошковых материалов используются для газотермического напыления?



29. Что такое терморреагирующие порошки? Приведите примеры терморреагирующих композиций.

30. В чем основные отличия газотермических покрытий от диффузионных?

31. Какие технологические процессы относятся к области нанотехнологий при нанесении покрытий?

32. Тонкие пленки и перспективы их использования.

33. По классификации дисперсных материалов нанопорошки относятся к ...?

31. Что представляют собой наноматериалы?

32. Какие материалы называются наноструктурными?

33. Что представляют собой нанотехнологии?

34. Какие задачи решаются с помощью нанотехнологий?

## **Часть 4. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ПОКРЫТИЙ**

Использование неразрушающего контроля и технической диагностики приобретает все большее значение. Вполне очевидно, что недостаточность контроля или его недостоверность могут приводить к значительным экономическим потерям, серьезным авариям и катастрофам. Качество изделий, надежность машин и механизмов зависит не только от физико-механических свойств применяемых материалов, но и от функциональных покрытий, показателями качества которых являются толщина и равномерность распределения на поверхности деталей. Неразрушающий контроль толщины покрытий, применяемых в промышленности, представляет определенные трудности, связанные как с физическими свойствами материалов в различных комбинациях «покрытие – подложка», так и с их толщинами. К общим контрольным операциям применительно к любым покрытиям относят определение качественных показателей: адгезионной и когезионной прочности, количества несплошностей, остаточных напряжений и структурного состояния материала покрытия. Контролируется также толщина покрытия и допустимый уровень разнотолщинности по поверхности покрытия [104].

### **4.1. Методы и средства контроля толщины покрытий**

Неразрушающий контроль толщины покрытий проводится с использованием следующих методов:

– магнитных методов, основанных на анализе взаимодействия магнитного поля с контролируемым объектом. Благода-

ря своей простоте они получили широкое применение в практике толщинометрии. Созданные на основе этих методов специализированные толщиномеры предназначены для контроля толщины немагнитных проводящих и диэлектрических покрытий на изделиях из ферромагнитных сплавов в диапазоне толщин от 0 до 50 мкм и ферромагнитных покрытий (никельсодержащих, например) в диапазоне толщин от 0 до 30 мкм. При контроле многослойных покрытий магнитные методы позволяют определять сумму толщин слоев;

– электромагнитные методы, основанные на взаимодействии электромагнитного поля, создаваемого катушкой индуктивности преобразователя толщиномера, с электромагнитным полем вихревых токов, наводимых в контролируемом объекте. Они позволяют контролировать толщину однослойных покрытий при различных сочетаниях материалов покрытия и основы, за исключением случая диэлектрических покрытий на изделиях из диэлектриков. Эффективно применение электромагнитных методов для контроля тонких проводящих покрытий на изделиях из диэлектриков и диэлектрических покрытий – на изделиях из немагнитных сплавов. В настоящее время разработано много различных типов электромагнитных толщиномеров контроля толщины анодных, пластмассовых, лакокрасочных и др. диэлектрических покрытий на изделиях из немагнитных сплавов в диапазоне толщин от 0 до 50 мкм и проводящих покрытий на изделиях из диэлектриков в диапазоне тех же; тонких проводящих покрытий на изделиях из ферромагнитных и немагнитных сплавов в диапазоне толщин от 0 до 100 мкм;

– радиационные методы, основанные на измерении параметров ионизирующего излучения, возникающего в результате взаимодействия первичного ионизирующего излучения с контролируемым материалом. Эти методы можно отнести к числу наиболее универсальных методов контроля толщины тонких покрытий. Они позволяют производить контроль практически при любых сочетаниях материалов покрытия и основания. Наиболее эффективно применение радиационных методов при контроле толщины покрытий в диапазоне от 0 до 100 мкм, особенно покрытий на мелких изделиях;

– электрические методы, основанные на регистрации электростатических полей и электрических параметров контролируемых изделий, могут использоваться для контроля толщины однослойных проводящих и непроводящих покрытий на изделиях из проводников и диэлектриков при наличии разницы в проводимости, диэлектрической проницаемости или других электрических свойств материалов покрытия и основания;

– радиоволновые методы, заключающиеся в излучении сверхвысокочастотных электромагнитных колебаний (радиоволн, микроволн) и анализе отраженных волн. Они позволяют контролировать толщину диэлектрических слоев на металлическом основании, в т.ч. и в варианте, исключая механический контакт измерительного преобразователя с контролируемой поверхностью, в диапазоне толщин от 1 до 500 мм, а также тонких пленок на изделиях из диэлектриков и полупроводников. При контроле толщины диэлектрических покрытий в диапазоне от 0 до 10 мм они уступают по точности

измерений и удобству контроля магнитным и электромагнитным методам. Таким образом, радиоволновые методы целесообразно использовать для контроля толстослойных диэлектрических покрытий, а также при решении некоторых специальных задач;

– оптические методы контроля основаны на взаимодействии светового излучения с контролируемым изделием. Они предназначены главным образом для контроля толщины прозрачных, а также тонких и сверхтонких покрытий (с помощью интерференционных и эллипсометрических устройств). При этом интерференционные методы могут быть использованы для контроля толщины покрытий в диапазоне от долей микрометров до нескольких десятков микрометров;

– тепловые методы контроля основаны на измерении теплопроводности покрытия в зависимости от его толщины и физико-химических характеристик. Они используются в тех случаях, когда существенно отличаются теплопроводность, теплоемкость или другие теплотехнические свойства материалов покрытия и основания. Для испытаний используются радиационные пирометры, тепловизоры и другая аппаратура;

– акустические методы основаны на поглощении звуковых и ультразвуковых волн в материале покрытия; используются, когда материалы покрытия и основания существенно отличаются по величине акустического сопротивления или степени поглощения звука. Акустические методы в практике толщинометрии покрытий используются редко, главным образом для решения специальных задач. До настоящего времени толщинометры для контроля покрытий этими методами не выпуска-

лись, и поэтому для испытаний используются ультразвуковые толщиномеры и другая дефектоскопическая аппаратура.

Преимущества и недостатки данных методов (табл. 4.1, [104]) обуславливают области их применения.

Таблица 4.1

**Преимущества и недостатки методов контроля толщины покрытий**

Преимущества метода	Недостатки метода
<b>Магнитный метод</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Точность определения толщины покрытий из неферромагнитных материалов не зависит от электрических свойств последних.</li> <li>– Достаточно большая глубина проникания.</li> <li>– Односторонний доступ.</li> <li>– Безопасность контроля</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Влияние на результаты контроля магнитных свойств материала контролируемого изделия, которые определяются его химическим составом, термической и механической обработкой, намагнитченностью изделия.</li> <li>– Зависимость результатов контроля от формы (кривизны) поверхности изделий, чистоты обработки их поверхности, проявления краевого эффекта.</li> <li>– Неприменимость метода для немагнитных материалов.</li> <li>– Необходимость повторной тарировки по эталонам толщины покрытий в случае применения другого сочетания материала покрытия и основания</li> </ul>
<b>Электромагнитный метод</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Высокая скорость измерения.</li> <li>– Возможность одностороннего и бесконтактного доступа.</li> <li>– Возможность автоматизации.</li> <li>– Высокая локальность измерения.</li> <li>– Сравнительно простая приборная реализация.</li> <li>– Безопасность контроля</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Зависимость результатов от электропроводности и магнитной проницаемости материалов покрытия и подложки.</li> <li>– Влияние на результаты измерения температуры окружающей среды, формы объекта (кривизна, близость края), несплошностей (трещины или раковины), выступов, отверстий, пазов.</li> </ul>

	– Неприменимость метода для токонепроводящих материалов
--	---

Продолжение таблицы 4.1

Преимущества метода	Недостатки метода
<b>Радиационный метод</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Отсутствие необходимости непосредственного контакта с контролируемой деталью.</li> <li>– Длительный срок службы источников излучения.</li> <li>– Нечувствительность к изменениям электрических, магнитных и других свойств контролируемого изделия.</li> <li>– Низкая чувствительность к чистоте обработки поверхности.</li> <li>– Возможность контроля в процессе нанесения покрытий</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Необходимость тщательной и сравнительно сложной тарировки для каждой пары материалов основы и покрытия.</li> <li>– Необходимость соблюдения особых мер предосторожности при работе с радиоактивным излучением.</li> <li>– Длительность процесса измерения.</li> <li>– Сложность и высокая стоимость оборудования</li> </ul>
<b>Электрический метод</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Эффективны для измерения толщины металлических покрытий (например, никелевых) на сталях и других сплавах</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– На результаты измерений существенное влияние оказывают трудноустраняемые мешающие факторы (присутствие электромагнитных полей от работающих рядом генераторов и трансформаторов, недостаточное заземление и т.п.), снижающие точность измерений и повышающие требования к создаваемой для контроля аппаратуре</li> </ul>
<b>Радиоволновый метод</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Результаты измерений при контроле диэлектрических покрытий не зависят от измерения электропроводности и магнитных свойств металлических оснований</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Влияние изменения диэлектрической проницаемости материала покрытий на точность измерений. Не обеспечивают высокой локальности, что не позволяет их использовать для контроля малогабаритных деталей</li> </ul>
<b>Оптический метод</b>	

– Возможен контроль толщины прозрачных, а также тонких и сверхтонких покрытий	– Большинство оптических методов вследствие их сложности и трудоемкости используют лишь в лабораторных условиях для выборочного контроля
---	--

Окончание таблицы 4.1

Преимущества метода	Недостатки метода
<b>Тепловой метод</b>	
– Возможен контроль толщины покрытий (например, никелевых) на сталях и других сплавах	– Низкая точность. Неприменим для покрытий, стойких к нагреву
<b>Акустический метод</b>	
– Возможность контроля в процессе нанесения покрытий	– Применение затруднено для материалов, имеющих волокнистое, пористое или другое аналогичное строение

Сравнительный анализ неразрушающих методов контроля толщины покрытий свидетельствует о том, что возможности и эффективность методов неразрушающего контроля толщины покрытий неодинаковы, а поэтому различен объем и масштабы их внедрения. Успех внедрения неразрушающих методов контроля толщины покрытий может быть обеспечен только при условии правильного выбора методов и средств измерений для каждой конкретной задачи толщинометрии. В ряде случаев такой выбор не представляет больших трудностей. Трудной задачей является правильный выбор методов и средств контроля металлических покрытий [105].

Наряду с получившими наибольшее применение методами – магнитным, электромагнитным, вихревых потоков и радиоактивным, к неразрушающим методам контроля толщи-



ны покрытий относят: метод прямого измерения, весовой и с применением толщиномеров.

*Метод прямого измерения* базируется на измерении размеров изделия в исходном состоянии и после нанесения покрытия. Для этих целей используют различные микро- и макроизмерительные инструменты. При измерении толщины микронных покрытий наблюдается большая погрешность, достигающая  $\pm 10\%$ .

*Весовой метод* (гравиметрический) базируется на определении массы нанесённого покрытия с использованием аналитических весов. При этом определяется средняя толщина покрытия по поверхности изделия сравнительно небольшой массы ( $G_{из} < 900$  г). Расчёт средней толщины покрытия  $\delta_{ср}$  производится по формуле:

$$\delta_{ср} = (G_{из1} - G_{из2}) / S \cdot \rho_{пм},$$

где  $G_{из1}$ ,  $G_{из2}$  – масса изделия исходного и с покрытием;  $S$  – площадь поверхности изделия с покрытием;  $\rho_{пм}$  – плотность материала покрытия.

Относительная погрешность метода составляет  $\pm 10\%$ .

Разнотолщинность нанесенных покрытий обусловлена различной концентрацией на поверхности массы частиц, поступающих на нее при формировании покрытия. Распределение массы частиц в потоке часто подчиняется закону нормального распределения. Особенно это характерно для газотермического напыления, наплавки покрытий концентрированными источниками теплоты для формирования атомарных потоков при конденсационно-вакуумном осаждении покрытий и др. Для уменьшения разнотолщинности нанесение полос ведут с

максимальными значениями перекрытия формируемых в виде единичных разной толщины полос покрытия.

Равномерность нанесенного покрытия оценивают по толщине в различных участках поверхности изделия.

#### 4.2. Магнитный метод контроля толщины покрытий

Магнитные методы применяют при условии, что значение шероховатости поверхности основного металла и покрытия  $R_a$  меньше толщины покрытия. В соответствии с ГОСТ 9.302-88 магнитные методы подразделяются на следующие разновидности:

– магнитоотрывной метод, основанный на измерении силы отрыва постоянного магнита или сердечника электромагнита от контролируемой поверхности, которая зависит от толщины покрытия. Метод применяют для неферромагнитных покрытий на деталях из ферромагнитных металлов при толщине покрытия до 1000 мкм и ферромагнитных покрытий на деталях из неферромагнитных металлов при толщине покрытия до 25 мкм. Относительная погрешность метода  $\pm 10\%$ ;

– магнитоэлектрический метод, основанный на регистрации с помощью магниточувствительных элементов изменений напряженности магнитного поля в цепи электромагнита постоянного тока или постоянного магнита при изменении расстояния между ним и основным металлом детали из-за наличия покрытия. Метод применяют для неферромагнитных металлических и неметаллических покрытий и гальванических никелевых покрытий на ферромагнитных металлах. Относительная погрешность метода  $\pm 10\%$ ;

– магнитоиндукционный метод, основанный на регистрации магнитных полей объекта контроля индукционными преобразователями) для регистрации магнитных полей рассеяния, образующихся около дефектов в намагниченной детали, используют катушку, которую двигают вдоль контролируемого объекта с постоянной скоростью. Магнитным полем детали в катушке наводится электродвижущая сила (ЭДС). В местах рассеяния поля ЭДС изменяется электрический сигнал, по которому судят о дефекте. Метод применяют для неферромагнитных металлических и неметаллических покрытий на ферромагнитных металлах. Относительная погрешность метода  $\pm 5\%$ ;

– метод вихревых токов, основанный на регистрации взаимодействия собственного электромагнитного поля преобразователя с электромагнитным полем вихревых токов, наводимых этим преобразователем в детали и зависящих от электрофизических и геометрических параметров основного металла и покрытия. Метод применяют для неэлектропроводных покрытий на неферромагнитных металлах и электропроводящих покрытий на неферромагнитных и ферромагнитных металлах. При контроле толщины неэлектропроводных покрытий на деталях из неферромагнитных металлов метод применяют при условии, что значение шероховатости поверхности основного металла и покрытия  $R_a$  меньше толщины покрытия. При контроле толщины электропроводных покрытий на деталях из неферромагнитных металлов метод наиболее эффективен при условии, что удельные электрические проводимости основно-

го металла и покрытия отличаются не менее чем в 2–3 раза. Относительная погрешность метода  $\pm 5\%$ .

Магнитные методы различного вида применяются для контроля широкого диапазона толщины и металлических, и неметаллических неорганических покрытий. Их можно использовать в соответствии с регламентированной рекомендациями по метрологии Р50.2.006-2001 [106] Государственной поверочной схемой для средств измерения толщины покрытий в диапазоне от 1 до 20000 мкм как рабочих средств измерения толщины покрытий (рис. 4.1 [107]).



Рис. 4.1 – Рабочие средства измерений по поверочной схеме

Основные характеристики магнитных толщиномеров покрытий, включённых в Госреестр РФ средств измерений, приведены в табл. 4.2 [108].

Для расширения функциональных возможностей контроля толщины покрытий, автоматизации процесса измерений, повышения точности и стабильности проводимых измерений разработан магнитный толщиномер покрытий тензометрического типа, структурная схема которого представлена на рис. 4.2 [105].

Таблица 4.2

**Основные характеристики магнитные толщиномеров покрытий, включённых в Госреестр РФ средств измерений**

Тип толщиномера	Производитель	Номер Госреестра	Принцип действия	Основные метрологические характеристики		Поверка
				диапазон измерений	пределы допускаемой погрешности	
Толщиномеры магнитные МТ-51НП	ЗАО «МНПО «Спектр», Москва	19307-00	Магнитный	МТ-51НП-01: 5+1250 мкм; МТ-51НП-02: 500+10000 мкм	МТ-51НП-01: $\pm(0,03X+1,0)$ мкм; МТ-51НП-02: $\pm(0,03X+10)$ мкм	ГОСТ 8.502—84
Толщиномеры магнитные МТ-2003	ООО «АКА-Контроль», Москва	17617-98	Магнитный	5+2000 мкм	$\pm(0,03X+0,001)$ мм	Методика поверки в паспорте
Толщиномеры покрытий магнитные PenTest, MikroTest	Elektro-Physik, Германия	20631-00	Магнитный отрывной	PenTest: 25+700 мкм; MikroTest: 0+1000 мкм	PenTest: $\pm 10 \% \cdot X$ ; MikroTest: $\pm 5 \% \cdot X$	ГОСТ 8.502—84
Толщиномеры покрытий магнитные ИНТРОМЕТ Ф2/Ф5	ООО «Интрон Плюс», Москва	23188-02	Магнитный индукционный	Ф2: 2+2000 мкм Ф5: 200+5000 мкм	Ф2: $\pm(2+0,02X)$ Ф5: $\pm 0,03X$	ГОСТ 8.502—84

По сравнению с существующими аналогами магнитный толщиномер покрытий тензометрического типа состоит в том, что одним прибором обеспечивается измерение немагнитных

и слабомагнитных покрытий на ферромагнитной основе, а также ферромагнитных покрытий на немагнитной основе в широком диапазоне толщин покрытий, при этом не требуются промежуточные поднастройки по эталонным образцам в процессе измерений. Прибор может использоваться во всех отраслях промышленности с применением технологии нанесения покрытий как в процессе производства и отработки технологии, так и при контроле готовых изделий.

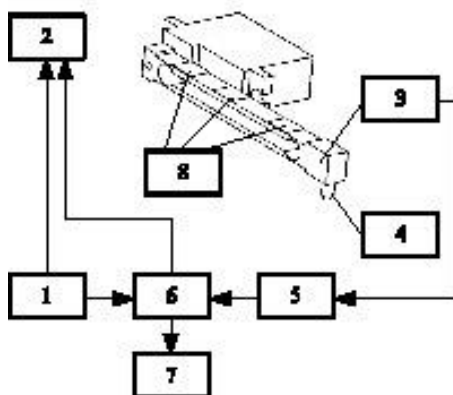


Рис. 4.2 – Магнитный толщиномер тензометрического типа [105]:

1 – источник питания; 2 – сервомашин; 3 – балка; 4 – постоянный магнит; 5 – аналого-цифровой преобразователь; 6 – микроконтроллер; 7 – монитор; 8 – тензометрические датчики

### 4.3. Электромагнитный метод контроля толщины покрытий

Электромагнитный вид контроля толщины покрытий (вихретоковая толщинометрия) основан на вихревых токах (токах Фуко), создаваемых в электропроводных материалах, и поэтому в отличие от магнитных методов может применяться на любых твердых металлах. Вихретоковая толщиномет-

рия применяется для измерения толщины металлизации на неметаллических материалах или наоборот – толщины защитных неметаллических покрытий на металле. Понижение толщины исследуемого покрытия вызывает уплотнение поля вихревых токов под датчиком и усиление его влияния на амплитуду тока в катушке. Поскольку существует корреляция между толщиной покрытия и плотностью создаваемого поля токов Фуко, это и дает возможность численной оценки толщины покрытия этим методом, но в пределах не более 2 мм.

Основные характеристики магнитных толщиномеров покрытий, включённых в Госреестр РФ средств измерений, приведены в табл. 4.3 [108].

Таблица 4.3

**Основные характеристики электромагнитных толщиномеров покрытий, включённых в Госреестр РФ средств измерений**

Тип толщи- номера	Произво- дитель	Номер Госреестра	Принцип действия	Основные метрологические характеристики		Поверка
				диапазон измерений	пределы допускаемой погрешности	

Толщиномеры покрытий электромагнитные сXacto F, MiniTest 600B-F, 600-F	Elektro-Physik, Германия	20632-00	Электромагнитный	0+3000 мкм	$\pm(2 \text{ мкм} + 3 \% \cdot X)$	ГОСТ 8.502—84
Толщиномеры покрытий QuaNix 1200	Automation Dr. Nix GmbH, Германия	25571-03	Электромагнитный	0+2000 мкм	$\pm(1 + 0,02 \cdot X) \text{ мкм}$	ГОСТ 8.502—84
Толщиномеры покрытий вихретоковые сXacto N, MiniTest 600B-N, 600-N, StratoTest	Elektro-Physik, Германия	20632-00	Вихре-токовый	0+2000 мкм	$\pm(2 \text{ мкм} + 3 \% \cdot X)$	ГОСТ 8.502—84
Толщиномеры вихретоковые ВТ 51 НП	ЗАО «МНПО «Спектр», Москва	19306-00	Вихре-токовый	10+1250 мкм	$\pm(0,03X + 1,0) \text{ мкм}$	ГОСТ 8.502—84
Толщиномеры покрытий вихретоковые ИНТРОМЕТ Н2	ООО «Интрон Плюс», Москва	23187-02	Вихре-токовый	2+2000 мкм	$\pm(2,0 + 0,02X) \text{ мкм}$	ГОСТ 8.502—84
Толщиномеры покрытий вихретоковые ВТ-201	ООО «КИД», Москва	23280-02	Вихре-токовый	5+1100 мкм	$\pm(1,0 + 0,03X) \text{ мкм}$	ГОСТ 8.502—84

Разработан толщиномер покрытий с электромагнитом, структурная схема которого представлена на рис. 4.3 [105].



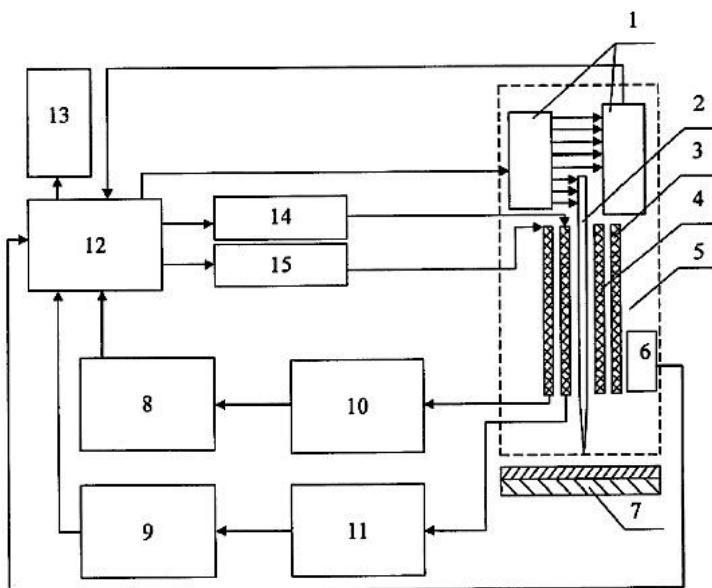


Рис. 4.3 – Толщиномер покрытий с электромагнитом [105]

Толщиномер с электромагнитом содержит бесконтактный датчик 1 осевого перемещения сердечника 2, позволяющий с высокой точностью контролировать перемещение сердечника внутри катушек датчика-электромагнита 5, а также микроконтроллер 12, источники тока с цифровым управлением 14 и 15, аналого-цифровые преобразователи 8 и 9, датчики тока 10 и 11, обеспечивающие питание катушек датчика-электромагнита 5 и контроль разности величин сил тока на катушках 3 и 4.

С целью компенсации влияния веса сердечника 2 при различных углах наклона датчика-электромагнита 5 толщиномер покрытий с электромагнитом содержит датчик ориентации 6 его продольной оси относительно поля тяготения Земли.

Толщиномер покрытий с электромагнитом позволяет:

- повысить точность проводимых измерений;
- сократить время измерений;
- контролировать толщины покрытий в труднодоступных местах и под разными углами;
- упростить конструкцию толщиномера;
- уменьшить габаритные размеры толщиномера;
- автоматизировать процесс измерений;
- проводить измерения в цеховых условиях.

#### 4.4. Радиационный метод контроля толщины покрытий

Радиационные (радиометрические) методы измерений толщины покрытий основаны на регистрации и анализе ионизирующего излучения после взаимодействия с контролируемым объектом [108]. Наибольшее распространение получили два метода:

- $\beta$ -отражения;
- флуоресцентный.

В радиометрическом методе  $\beta$ -отражения при облучении вещества обрабатываемой детали  $\beta$ -частицами часть из них отражается и принимается приёмником излучения. Принцип измерения основан на зависимости величины отраженного под углом 180 градусов (обратно рассеянного) потока электронов ( $\beta$ -излучения радиоактивного источника) от толщины слоя покрытия. Интенсивность отражённого  $\beta$ -излучения возрастает с увеличением толщины покрытия и достигает насыщения, которое различно для разных материалов и зависит от излучателя и природы материалов.

Для применения данного метода необходимо, чтобы толщина покрытия была меньше толщины насыщения, а разность атомных номеров материалов покрытия (Zп) и основания (Zo) была не менее 2–4 единиц.

В качестве приёмников отражённого излучения используются ионизационные камеры (явление ионизации газа); газоразрядные счётчики (явление ионизации газа) или сцинтилляционные счётчики (явление люминесценции).

Основные характеристики магнитных толщиномеров покрытий, включённых в Госреестр РФ средств измерений, приведены в табл. 4.4 [108].

Таблица 4.4

**Основные характеристики электромагнитные толщиномеров покрытий, включённых в Госреестр РФ средств измерений**

Тип толщиномера	Производитель	№ Госреестра	Принцип действия	Основные характеристики		Поверка
				Диапазон измерений	Пределы погрешности	
Система измерений толщины покрытий RM 300 EL	Thermo Radiometrie GmbH, Германия	25306-03	Радиационный (бета-излучения)	0+327 мкм (0+300 г/м <sup>2</sup> )	До 35 мкм: ±0,5 мкм; свыше 35 мкм: ±1,5 %X	ГОСТ 8.502–84
Толщиномеры покрытий RM 310 (мод. RM 310 EW, RM 310 EC)	Thermo Electron (Erlangen) GmbH, Германия	26571-04	Радиационный (рентгенофлуоресцентный)	RM 310 EW: 3+50 мкм (25+225 г/м <sup>2</sup> )	Воспроизводимость: ±0,2%X, но не менее ±0,03 мкм (0,2 г/м <sup>2</sup> )	ГОСТ 8.502–84, МИ 942–85
				RM 310 EC: 4,2+45 мкм (30+320 г/м <sup>2</sup> )		

Уровень точности отечественных и зарубежных толщиномеров покрытий примерно одинаковый.

#### 4.5. Оценка качества нанесённых покрытий

Контроль качества покрытий – важнейшая операция в технологическом процессе. К общим контрольным операциям применительно к любым покрытиям относят определение качественных показателей [109]:

- прочности сцепления покрытия с основным материалом изделия (адгезионная прочность  $\sigma_a$ );
- прочности материала самого покрытия (когезионная прочность  $\sigma_k$ );
- количество несплошностей в покрытии (пористость П);
- уровень остаточных нагрузжений (ОН).

Контролируется также толщина покрытия и допустимый уровень разнотолщинности по поверхности покрытия.

Специальные контрольные операции выбирают в зависимости от условий эксплуатации изделий с нанесенными покрытиями. Это могут быть методики контроля коррозионной стойкости, износостойкости, жаростойкости, теплозащиты и многие другие.

Неразрушающий контроль позволяет диагностировать состояние покрытия непосредственно на изделии по всей поверхности, поэтому его широко используют в практике машиностроения при производстве ответственных изделий. Наибольшее распространение получили следующие методы: визуально-оптические; капиллярные; магнитные; радиационные; вихревых потоков; тепловые; электрические и др.

К наиболее важным показателям качества покрытий относится *прочность сцепления покрытия* (адгезионная прочность).

Практически всегда стремятся получить максимально высокие значения адгезионной прочности ( $\sigma_a \rightarrow \max$ ), что обеспечивает надежность покрытий в процессе эксплуатации изделий. При невысокой адгезионной прочности часто наблюдается отслаивание покрытий.

*Прочность материала самого покрытия отождествляют с когезионной прочностью. Обычно в практике нанесения покрытий стремятся получать максимальные её значения ( $\sigma_k \rightarrow \max$ ), однако иногда этого не требуется.*

*Пористость покрытий  $P$  во многом определяется количеством различного рода несплошностей (часто их обобщают под названием пористость). Обычно при нанесении покрытий стремятся к минимальным значениям пористости ( $P \rightarrow \min$ ), что ведет к возрастанию адгезионной и когезионной прочности покрытий. Наличие несплошностей резко снижает коррозионную стойкость и жаростойкость покрытий, и многие другие эксплуатационные параметры. В этом отношении выгодно отличаются внутренние покрытия с практически нулевой пористостью. Встречаются покрытия, в которых пористость играет положительную роль, например, теплозащитные и ряд других покрытий.*

*Остаточное напряжение.* Наличие в покрытиях остаточных напряжений высокого уровня крайне нежелательно, т.к. это приводит к снижению адгезионной прочности, отслаиванию покрытия в процессе эксплуатации, существенно снижается надежность работы покрытия. Особенно опасны остаточные напряжения, возникающие на границе раздела «покрытие–основной материал».

В зависимости от технологии нанесения и толщины покрытия существует множество методов оценки адгезионной прочности [109]:

- испытания на отрыв;
- испытания на срез (сдвиг);
- испытание на изгиб;
- испытание царапанием;
- испытание циклической ударной нагрузкой;
- испытания вдавливанием.

Количественные оценки когезионной прочности – важнейшего параметра качества материала покрытия в основном проводятся на растяжение и изгиб.

Для оценки когезионной прочности покрытий применяются и качественные испытания, например, аналогичные описанным применительно к анализу адгезионной прочности. Когезионную прочность можно удовлетворительно оценить при замере твердости по Роквеллу и Виккерсу – невысокие значения показателей твёрдости свидетельствуют о слабых межчастичных связях в материале покрытия, что подтверждается также размытым отпечатком при измерении твердости по Виккерсу.

Часто для анализа когезионной прочности используют металлографические исследования покрытий.

Эксплуатационные свойства изделий с нанесенными покрытиями в значительной мере зависят от остаточных напряжений, формирующихся как в материале покрытия, так и в поверхностных слоях основного материала на границе раздела. Как правило, наиболее высокий уровень остаточных на-

пряжений наблюдается на границе раздела. В зависимости от свойств материалов покрытия и изделия (основного материала), условий формирования покрытий, его толщины и ряда других факторов возможно образование как растягивающих, так и сжимающих напряжений. Если величина остаточных напряжений в материале покрытия близка к пределу прочности, то происходит либо отслоение покрытия, либо образование в нем трещин. Считают, что остаточные напряжения оказывают влияние на механические, физические и химические характеристики покрытия. Следует различать остаточные напряжения во всем объеме покрытия – макронапряжения и в отдельных его участках – микронапряжения. Особенно неблагоприятны объемные макронапряжения. Локальные микронапряжения более склонны к релаксации. Надежность и эксплуатационные характеристики в основном зависят от качества нанесенных покрытий. Микро- и макронапряжения в основном материале не оказывают существенного влияния.

Для контроля остаточных напряжений применяют неразрушающие и разрушающие методы. Особенно целесообразны неразрушающие методы, так как они позволяют осуществлять контроль непосредственно на изделии без его разрушения. Наибольшее применение получили физические методы: рентгеновский и распространение в покрытии упругих волн.

#### 4.6. Оценка функциональных свойств покрытий

Поскольку изделия с нанесенными покрытиями выполняют различные эксплуатационные функции, необходимы ис-

пытания покрытий в условиях, приближенных к реальным параметрам эксплуатации. Применение покрытий самого разного назначения обуславливает необходимость и различных методик эксплуатационных испытаний. Для практического применения разработаны как многоцелевые методики, так и множество частных, применительно к конкретному назначению покрытия.

Методики для испытаний покрытий базируются на общепринятых способах испытания материалов, регламентированных государственными или отраслевыми стандартами. Представляется целесообразным рассмотреть некоторые из методик широкого применения:

- испытания на износостойкость;
- измерение твердости покрытия;
- испытания на коррозионную стойкость;
- испытания антифрикционных свойств покрытия;
- испытания жаростойкости покрытия.

#### *4.6.1. Испытания на износостойкость и твёрдость*

Изнашивание материалов в различных узлах и механизмах автотранспортной техники существенно снижает их надежность и долговечность, вследствие чего при производстве и в ремонтно-восстановительной практике (реновации деталей) применяют износостойкие материалы или покрытия. Часто износостойкие покрытия наносят при восстановлении изношенных поверхностей изделий. Практика показала, что износостойкие покрытия должны обладать:

- высокой адгезионной и когезионной прочностью;



- достаточной твёрдостью;
- наличием в покрытии твердых фаз и пластической связи.

Антифрикционные свойства в значительной мере зависят от наличия в покрытии твердых фаз, обладающих смазывающими свойствами. Сообщающаяся пористость положительно сказывается в парах трения с применением жидкой смазки.

Возникновение трения того или иного рода в различных узлах и механизмах автотранспортной техники обусловлено сопротивлением движению контактирующих пар деталей друг относительно друга. Для охвата всех свойств движущейся поверхности Британским комитетом (1966 г.) был предложен термин *трибология*.

В реальных условиях эксплуатации встречаются разные типы изнашивания:

- при сухом и жидкостном трении контактирующих пар;
- абразивном и гидроабразивном процессах (кавитационный, эрозионный) и др.

Тип изнашивания зависит от температурных условий. В зависимости от типа изнашивания разрабатывают и соответствующие методики испытаний нанесенных покрытий.

Износостойкость покрытий оценивают при испытаниях на стенде или в эксплуатационных условиях по длительности работы или по заранее заданному значению износа. Во многих случаях износостойкость материалов и покрытий коррелирует с твердостью. Высокая твердость способствует снижению износа, что хорошо прослеживается на режущем и прессовом инструменте. При измерении макротвердости необходимо

учитывать слабые межчастичные связи в ряде покрытий. Полученные значения твердости не соответствуют компактному материалу. Заниженный показатель твердости может служить качественным показателем невысокой износостойкости покрытия при любых видах износа.

Различные виды трения при движении поверхностей предопределили множество методик трибومترических испытаний. На рисунке 4.4 показана схема трибومترических испытаний на трение и изнашивание.

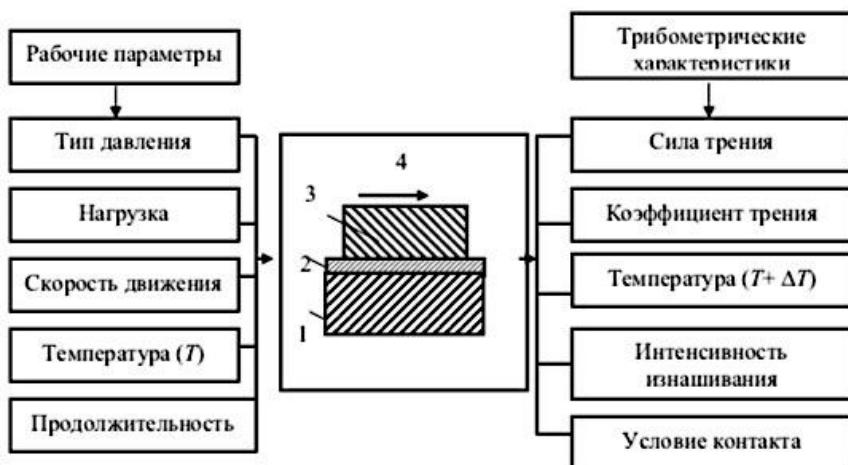


Рис. 4.4 – Характеристики и параметры трибومترических испытаний [109]:

1 – основной материал; 2 – покрытие;  
3 – движущийся элемент; 4 – атмосфера

Заданные рабочие параметры позволяют получать различные значения трибومترических характеристик. Назначение испытательных машин трения:

– Ми–1М, СМЦ–2 и УМТ–1 – моделирование фрикционных сопряжений зубчатых колес, подшипников качения и др.;

- МТФ–1 – определение фрикционной стойкости материалов;
- МПТ–1 – моделирование влияния трения контактирующих пар деталей друг относительно друга при их возвратно-поступательном скольжении и различных температурах.

#### *4.6.2. Испытания на коррозионную стойкость*

Многие покрытия наносят на изделия для защиты от коррозионного воздействия, т.к. в результате коррозии ежегодно теряется от 1 до 1,5 % всего производимого металла. Наряду с защитными свойствами покрытий используются и их декоративные свойства.

Коррозионная стойкость покрытий – способность материала покрытия сопротивляться коррозионному воздействию среды. Скорость коррозии характеризуется качественными и количественными показателями. К первым относят: изменение внешнего вида покрытия, его микро- и макроструктуры и др. К качественным показателям ещё относят характер взаимодействия покрытия с основным материалом изделия под воздействием коррозионной среды. Если покрытие не обладает достаточной сплошностью, защиту от коррозии нужно рассматривать с учетом возможных реакций между покрытием и основным материалом. Если потенциал материала покрытия по отношению к материалу изделия является отрицательным (катод), то проникновение агрессивной среды через несплошности покрытия к границе раздела сделает основной материал анодом. Следовательно, для защиты основного материала изделия необходимо выбирать покрытие, выполняю-

щее роль катода. В этом случае основной материал будет электрохимически защищать свою поверхность.

Количественными показателями служат:

- время до появления первого коррозионного очага;
- уменьшение толщины покрытия, отнесенное к единице времени;
- изменение массы, отнесенное к единице поверхности покрытия и единице времени и др.

Для оценки коррозионной стойкости покрытия в различных условиях следует пользоваться специальными шкалами для испытаний компактных материалов. Наиболее распространенной является десятибалльная шкала. Коррозионная стойкость для металлов (табл. 4.5, [109]) регламентируется Госстандартом (ГОСТ 13819-68).

Коррозионную стойкость покрытий определяют в естественных условиях и с применением ускоренных испытаний.

Наиболее простым является капельный метод: на поверхность покрытия наносят 1–2 капли специального раствора. Коррозионную стойкость оценивают по времени изменения окраски раствора. Капельный метод особенно рекомендуется для покрытий из неметаллических материалов.

Таблица 4.5

**Десятибалльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости металлов**

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	0,001+0,005	2
	0,005+0,01	3
Стойкие	0,01+0,05	4
	0,05+0,1	5
Пониженно-стойкие	0,1+0,5	6
	0,5+1,0	7
Малостойкие	1,0+5,0	8
	5,0+10,0	9
Нестойкие	Более 10,0	10

Если используется *метод погружения* образцы, с покрытием на определенное время погружают в 3–5 %-ный водный раствор поваренной соли, растворы, имитирующие морскую воду и другие агрессивные среды. При этом поддерживаются постоянная температура и уровень раствора.

Испытания в коррозионной камере позволяют:

- создавать разную влажность воздуха;
- искусственную атмосферу промышленных газов (в частности, сернистого газа);
- распылять солевой туман и др.

Особый вид испытаний на коррозию покрытий – создание в камере тропического климата. При этом используют резкие колебания температуры, влажности, радиации в течение суток.

#### Контрольные вопросы

1. Назовите стадии контроля качества покрытий.

2. Перечислите основные показатели, по которым оценивается качество нанесенных покрытий.
3. Что происходит с покрытием при невысокой адгезионной прочности сцепления покрытия с поверхностью изделия?
4. В каких покрытиях пористость играет положительную роль?
5. Какую нежелательную роль играют остаточные напряжения в покрытиях?
6. Перечислите основные количественные методы определения адгезионной прочности покрытий.
7. Назовите основные качественные методы оценки адгезионной прочности покрытий.
8. Какие количественные методы применяются для оценки когезионной прочности материала покрытия?
9. Какой показатель качества покрытий оказывает наибольшее влияние на эксплуатационные свойства покрытых изделий?
10. Назовите основные неразрушающие методы контроля остаточных напряжений в покрытиях.
11. Что такое пористость? Назовите возможные виды пористости.
12. Назовите неразрушающий метод контроля толщины покрытия.
13. Основные достоинства химического метода контроля толщины покрытия.
14. На чем основан весовой метод определения толщины покрытия?

15. Чем обусловлена разнотолщинность получаемых покрытий?
16. Назовите методы оценки функциональных свойств покрытий.
17. Что такое коррозионная стойкость покрытий и основные методы ее определения?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в мире разработаны тысячи видов и

способов нанесения покрытий, обладающих различными комплексами свойств. Современные науки – физика твердого тела и материаловедение – обосновали и убедительно показали взаимосвязь химического состава, структуры и свойств твердых тел.

В зависимости от требований, предъявляемых к конструкционным материалам, покрытия могут в значительной степени изменить свойства поверхности конструкционного материала, придав ему необходимые качества. Задачей конструктора является грамотный выбор вида покрытия и способа его нанесения из многочисленных рекомендаций, существующих в нормативных материалах и технической научной литературе.

Различные разновидности газопламенного напыления покрытий за длительный период применения подвергались существенным усовершенствованиям как по линии модернизации оборудования, так и в направлении улучшения качества напыляемых материалов. В настоящее время газопламенное напыление используют ещё и для нанесения покрытия из керамических тугоплавких материалов. Газопламенный метод находит широкое применение в технике для напыления и последующего оплавления покрытий из самофлюсующихся сплавов на основе никеля и кобальта. Таким образом, процессы напыления продлевают срок эксплуатации оборудования, позволяют восстанавливать изношенные узлы, а не заменять их новыми. Применение функциональных покрытий дает возможность экономить дорогостоящие материалы, изготавливая основной объем детали из более дешевого металла. Внедрение в производство современных автоматизированных про-



цессов газотермического напыления позволяет выпускать продукцию с высокими эксплуатационными свойствами, отвечающими требованиям современных технологий.

В представленное учебное пособие включены итоги многолетних исследований различных авторов в области создания новых антифрикционных материалов и разработки методов и технологий модификации структуры и свойств конструкционных и инструментальных материалов относительно упомянутых лишь наиболее часто встречающихся на практике методов и технологий нанесения покрытий. Существует большое количество специфических, не очень широко распространенных, но имеющих огромное значение, видов покрытий, не нашедших отражение в данном пособии. Для более глубокого знакомства и выбора оптимальных вариантов покрытий следует ознакомиться с рекомендуемой литературой и некоторыми периодическими изданиями, отечественными и зарубежными, в которых отражаются современные достижения данной области исследований.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пантелеенко, Ф.И. Восстановление деталей машин: справочник / Ф.И. Пантелеенко, В.П. Лялякин, В.П. Иванов и [др.]; под ред. В.П. Иванова. – Москва: Машиностроение, 2003. – 672 с.: ил.

2. Гончаров, В.С. Методы упрочнения конструкционных материалов. Функциональные покрытия: электронное учеб. пособие / В.С. Гончаров. – Тольятинский гос. ун-т. – 2017. – 205 с. – ISBN 978-5-8259-1016-1. – URL: [https://dspace.tltsu.ru/bitstream/123456789/6061/1/Goncharov\\_EUI\\_Z.pdf](https://dspace.tltsu.ru/bitstream/123456789/6061/1/Goncharov_EUI_Z.pdf).

3. Овчинников, В.В. Основы газотермических методов напыления покрытий: учебн. пособие / В.В. Овчинников, А.Ю. Павлов, А.Д. Шляпин. – URL: [my-shop.ru](http://my-shop.ru)

4. Прогрессивные технологии нанесения покрытий – наплавка, напыление, осаждение покрытий. – URL: <https://mirprom.com/public/progressivnye-tehnologii-naneseniya-pokrytiy-naplavka-napylenie-osazhdenie.html> (дата обращения 18.04.23).

5. Газопламенное напыление. – URL: <https://neftegaz.ru/tech-library/tekhnologii/141455-gazoplamennoe-napylenie/> (дата обращения: 18.04.23).

6. Характеристика процесса газотермического напыления покрытий. – URL: [https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/52553/1/978-5-7996-1966-4%20%281%29\\_2016.pdf](https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/52553/1/978-5-7996-1966-4%20%281%29_2016.pdf) (дата обращения: 19.04.23).

7. Винокуров, Г.Г. Состав, структура и свойства газотермических покрытий из порошковых проволок и их влияние на процессы изнашивания при трении скольжения / Г.Г. Винокуров, Н.Ф. Стручков, М.В. Федоров и [др.] // Физическая мезомеханика, 2007. – Т. 10. – №4. – С. 97–105. – URL: <https://cyber>

leninka.ru/article/n/sostav-struktura-i-svoystva-gazotermicheskih-pokrytiy-iz-poroshkovyh-provolok-i-ih-vliyanie-na-protsessy-iznash ivaniya-pri-trenii/vie-wer (дата обращения: 19.04.23).

8. Газотермические покрытия: справочное издание. – URL: <https://kompaswork.ru/stati/12-stati/73-gazotermicheskie-pokrytiya.html/> (дата обращения: 18.04.23).

9. Газотермическое напыление: справочное издание. – URL: <https://italy-expert.ru/tehnologii/gazoplamennoe-napylenie-2.html> (дата обращения: 18.04.23).

10. Газопламенное напыление: справочное издание. – URL: <https://chiefengineer.ru/tehnologii-metalloobrabotki/tehnologiya-svarki/gazoplamennoe-napylenie/> (дата обращения: 18.04.23).

12. Белевитин, В.А. Восстановление деталей машин: металлизация, наплавка, сварка, механическая обработка покрытий: учебн. пособие // В.А. Белевитин, Е.Н. Смирнов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2019. – 115 с. – ISBN 978-5-907210-43-1.

13. Особенности и преимущества газопламенного напыления: справочное издание. – URL: <https://wikimetall.ru/metalloobrabotka/gazoplamennoe-napylenie.html> (дата обращения: 18.04.23).

14. Формирование поверхностных слоев: плакирование, наплавка, газотермическое напыление: справочное издание. – URL: <https://extxe.com/5847/formirovanie-poverhnostnyh-sloev-plakirovanie-naplavka-gazotermicheskoe-napylenie/> (дата обращения: 19.04.23).

15. Плазменное напыление покрытий: справочное издание. – URL: <http://www.electrolibrary.info/newtechnolog/20-plazmennoe-napylenie-pok-rytiy.html> (дата обращения: 20.04.23).

16. Способы и технологические особенности плазменного напыления: справочное издание – URL: [https://studref.com/678655/tehnika/sposoby\\_tehnologicheskie\\_osobennosti\\_plazmennogo\\_napyleniya](https://studref.com/678655/tehnika/sposoby_tehnologicheskie_osobennosti_plazmennogo_napyleniya) (дата обращения: 21.04.23).

17. Электродуговая, газовая металлизация: справочное издание – URL: <https://extxe.com/2896/jelektrodugovaja-gazovaja-metallizacija/> (дата обращения: 21.04.23).

18. Методы газопламенного напыления: справочное издание – URL: <https://dprm.ru/tkm/metody-gazotermiceskogo-napylenia> (дата обращения: 21.04.23).

19. Способы газотермического напыления: справочное издание. – URL: [https://studopedia.su/10\\_106352elektrodugovoe-napylenie.html](https://studopedia.su/10_106352elektrodugovoe-napylenie.html) (дата обращения: 21.04.23).

20. Олиференко, Н.А. Повышение износостойкости рабочих поверхностей коленчатых валов из стали 45 после восстановления электродуговой металлизации: дис. ... к.т.н. / Н.А. Олиференко. – Москва, 2021. – URL: <https://mai.ru/upload/iblock/827/e1r9aoru2kla7g2p66mc2u7szjwlf9h/Dissertatsiya-Olifirenko-N.A.-MAI.pdf?referer=https%3A%2F%2Fnova.rambler.ru%2Fsearch%3Fquery%3DЭлектродуговой+процесс+напыления+покрытий> (дата обращения: 21.04.23).

21. Канарчук, В.Е. Восстановление автомобильных деталей: Технология и оборудование: учеб. для вузов / В.Е. Канарчук, А.Д. Чигринец, О.Л. Голяк, П.М. Шоцкий. – Москва: Транс-

порт, 1995. – 303 с. – URL: <http://www.vova1001.narod.ru/00009735.htm> (дата обращения: 21.04.23).

22. Балдаев, Л.Х. Газотермическое напыление: учеб. пособие / Л.Х. Балдаев, В.Н. Борисов, В.А. Вахалин и [др.]; под общей ред. Л.Х. Балдаева. – Москва: Маркет ДС, 2007. – 344 с. – ISBN 978-5-7958-0146-9

23. Балдаев, Л.Х. Реновация и упрочнение деталей машин методами газотермического напыления / Л.Х. Балдаев. – Москва: Маркет ДС, 2007. – 134 с.

24. Металлизация – современные технологии восстановления. Сверхзвуковая электродуговая металлизация: справочное издание. – URL: [https://extxe.com/9579/metallizacija-sovremennye-tehnologii-vosstanovlenija/?yrwinfo=168210941479\\_91366438\\_657676338163828-balancer-17leveler-kubr-yp-vla-50-BAL-4561](https://extxe.com/9579/metallizacija-sovremennye-tehnologii-vosstanovlenija/?yrwinfo=168210941479_91366438_657676338163828-balancer-17leveler-kubr-yp-vla-50-BAL-4561) (дата обращения: 21.04.23).

25. Детонационное напыление: справочное издание. – URL: <https://studfile.net/preview/1748198/> (дата обращения: 24.04.23).

26. Детонационное напыление: справочное издание. – URL: <http://www.hydro.nsc.ru/technology/techn3.php> (дата обращения 24.04.23).

27. Детонационное напыление: справочное издание. – URL: <http://weldzone.Info/technology/gas-sputtering/524-detonaczionnoe-napylenie> (дата обращения: 24.04.23).

28. Спектор, Ю.Е. Технология нанесения и свойства покрытий: курс лекций / Ю.Е. Спектор Р.Г. Еромасов. – URL:

[https:// echemistry.ru/assets/files/u-lectures.pdf](https://echemistry.ru/assets/files/u-lectures.pdf) (дата обращения: 26.04.23).

29. Защитные покрытия: учеб. пособие / М.Л. Лобанов, Н.И. Кардолина, Н.Г. Россина, А.С. Юровских. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с. – ISBN 978-5-7996-1101-9. – URL: [https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/28992/1/978-5-7996-1101-9\\_2014.pdf](https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/28992/1/978-5-7996-1101-9_2014.pdf) (дата обращения: 26.04.23).

30. Технология газовой цементации сталей: справочное издание. – URL: <https://termoagregat.ru/tekhnologii/cementatsiya.html> (дата обращения: 26.04.23).

31. Газовая цементация: справочное издание. – URL: [http://www.mius.ru/thermal/articles/detail.php?SECTION\\_ID=&ELEMENT\\_ID=127](http://www.mius.ru/thermal/articles/detail.php?SECTION_ID=&ELEMENT_ID=127) (дата обращения 26.04.23).

32. Цементация стали в твердом карбюризаторе: справочное издание. – URL: <https://ollimpia.ru/tsementatsiya-stali-tsementatsiya-v-tverdom-karbyurizatore/> (дата обращения: 26.04.23).

33. Цементация в твердом карбюризаторе: справочное издание. – URL: [https:// zdamsam.ru/b52299.html](https://zdamsam.ru/b52299.html) (дата обращения: 26.04.23).

34. Цементация в твердом карбюризаторе: справочное издание. – URL: [http://artmetals.ucoz.org/index/sravnenie\\_processov\\_cementacii\\_v\\_tverdom\\_karbyurizatore\\_i\\_nitrocementacii\\_zubchatykh\\_koles\\_iz\\_stali\\_20kh/0-20](http://artmetals.ucoz.org/index/sravnenie_processov_cementacii_v_tverdom_karbyurizatore_i_nitrocementacii_zubchatykh_koles_iz_stali_20kh/0-20) (дата обращения: 26.04.23).

35. Химико-термическая обработка стали: справочное издание. – URL: [https:// optkonserv.ru/khimiko-termicheskaya-](https://optkonserv.ru/khimiko-termicheskaya-)

obrabotka-stali-diffuzion naya-metallizatsiya/ (дата обращения: 27.04.23).

36. Вишняков, Д.Ю. Цементация сталей / Д.Ю. Вишняков // Сб-к науч. трудов по материалам Междун. научно-практич. конф-ции 27.12.2019. – Белгород: ООО Агентство перспективных научных исследований (АПНИ), – 2019. – С. 67–70. – URL: <https://apni.ru/article/202-tsementatsiya-stalej> (дата обращения: 27.04.23).

37. Улучшение свойств стали нитроцементацией: справочное издание. – URL: <https://martensit.ru/ximicheskaya/nitro cementaciya/> (дата обращения: 27.04.23).

38. Нитроцементация – эффективное повышение характеристик стали. Ключевые достоинства нитроцементации и цианирования: справочное издание. – URL: <https://tutmet.ru/nitrocementacija-sorbcionnoe-cianirovanie-stali-edinovremennaja-za-gruzka.html> (дата обращения: 27.04.23).

39. Нитроцементация, карбонитрирование: справочное издание. – URL: <https://metalworkind.com/ru/spravochnik/materi-alovedenie/nitrocementaciya-i-karbonitrirovanie/> (дата обращения: 27.04.23).

40. Как проходит цементация стали?: справочное издание. – URL: <https://aomur.ru/obrabotka-metallov/tsementatsiya-stali.html> (дата обращения: 28.04.23).

41. Химико-термическая обработка стали: справочное издание. – URL: [http://www.tehinfor.ru/s\\_16/slesar\\_66.html](http://www.tehinfor.ru/s_16/slesar_66.html) (дата обращения: 28.04.23).

42. Металлообработка. Сущность и назначение процесса цементации стали: справочное издание. – URL: [https://wikimetall.ru/metalloob\\_rabotka/tsementatsiya-stali.html](https://wikimetall.ru/metalloob_rabotka/tsementatsiya-stali.html) (дата обращения: 28.04.23).

43. Технологии термической обработки металлов. Преимущества и недостатки вакуумной цементации: справочное издание. – URL: <https://heattreatment.ru/preimushchestva-i-nedostatki-vakuumnoj-cementacii.html> (дата обращения: 29.04.23).

44. Фахуртдинов, Р.С. Преимущества вакуумной цементации и проблемы ее промышленного применения / Р.С. Фахуртдинов, М.Ю. Рыжова, С.А. Пахомова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – № 8. – С. 37–43.

45. Макушина, М.А. Исследование технологической наследственности разных способов цементации / М.А. Макушина, А.А. Климкина, С.А. Пахомова // Сб-к статей 4-й Междунар. молодежной научной конф-ции «Будущее науки» – в 4-х т. – 2016.– 2016. – С. 86–89.

46. Смирнов, А.Е. Технологические особенности вакуумной цементации низколегированных сталей / А.Е. Смирнов, Р.С. Фахуртдинов, М.Ю. Рыжова, С.А. Пахомова // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2019. – № 2. – С. 84–90. – URL: <https://sciencejournals.ru/cgi/getPDF.pl?jid=pminm&year=2019&vol=2019&iss=2&file=PMiNM1902013Smirnov.pdf> (дата обращения: 29.04.23).

47. Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – Москва: Металлур-



гия, 1984. – 208 с. – URL: <https://bik.sfu-kras.ru/elib/view?id=BOOK1-669.017%3A669.1/M%20742-757529> (дата обращения: 29.04.23).

48. Федоров, В.Б. Углерод и его взаимодействие с металлами / В.Б. Федоров, М.Х. Шоршоров, Д.К. Хакимова. – Москва: Металлургия, 1978. – 208 с. – URL: <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=106167> (дата обращения: 29.04.23).

49. Азотирование стали: технология процесса, оборудование: справочное издание. – URL: <https://ipmet.ru/azotirovanie-stali-texnologiya-processa-oborudovanie/> (дата обращения: 29.04.23).

50. Азотирование стали: назначение, технология и разновидности процесса: справочное издание. – URL: <https://metall.org/obrabotka/himicheskaya/azotirovanie-stali-metalla-ionnoe.html> (дата обращения: 29.04.23).

51. Азотирование стали. Ионно-плазменное азотирования как один из современных методов поверхностного упрочнения материалов: справочное издание. – URL: <https://metallograd22.ru/pro-stal/plazmennoe-azotirovanie-stali.html> (дата обращения: 29.04.23).

52. Борирование сталей: справочное издание. – URL: <https://heattreatment.ru/borirovanie-stalej> (дата обращения: 29.04.23).

53. Ланчиков, Д.А. Сравнительная характеристика методов борирования / Д.А. Ланчиков: справочное издание. – URL: <http://edu.secna.ru/media/f/metall.pdf> (дата обращения: 29.04.23).

54. Бернштейн, М.Л. Металловедение и термическая обработка стали: перераб. – Москва: Металлургия, 1991. – 472 с.

55. Ворошнин, Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов: справ. пособие / Л.Г. Ворошнин. – Минск: Изд-во «Беларусь», 1981. – 205 с.

56. Гурьев, А.М. Физические основы термоциклического борирования / А.М. Гурьев, Э.В. Козлов, Л.Н. Игнатенко и [др.]. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. – 216 с.: ил. – ISBN 5-7568-0216-9

57. Борирование в смесях порошков: справочное издание. – URL: <https://metal-archive.ru/boridnye-pokrytiya/109-borirovanie-v-poroshkoobraznyh-smesyah.html> (дата обращения: 29.04.23).

58. Силицирование: справочное издание. – URL: <https://vuzdoc.org/105634/tehnika/silitsirovanie> (дата обращения 03.05.23).

59. Силицированный слой. – URL: <https://mash-xxl.info/info/676104/> (дата обращения: 03.05.23).

60. Химико-термическая обработка: справочное издание. – URL: <https://studfile.net/preview/1853601/page:24/> (дата обращения: 28.04.23).

61. Изучение свойств ферросиликохрома: справочное издание. – URL: <https://studfile.net/preview/2038550/> (дата обращения 28.04.23).

62. Ермаков, Б.С. Упрочнение поверхности стальных деталей / Б.С. Ермаков: справочное издание. – URL: [https://www.naukaspb.ru/spravochniki/Demo%20Metall/2\\_9.htm](https://www.naukaspb.ru/spravochniki/Demo%20Metall/2_9.htm) (дата обращения: 03.05.23).

63. Романцов, Р.С. Применение метода плазменного силицирования для повышения износостойкости деталей / Р.С. Романцов, И.Р. Серых, Е.В. Чернышева // Вестник Белгородск. гос. техн. ун-та им. В.Г. Шухова. – URL: <http://dspace.bstu.ru/bitstream/123456789/3060/1/16.%20Романцов.pdf> (дата обращения: 03.05.23).

64. Прокошкин, Д.А. Силицирование в тлеющем разряде / Д.А. Прокошкин, Б.Н. Арзамасов, Е.В. Рябченко // Диффузионные покрытия на металлах. – Киев: Наукова Думка, 1965. С. 38–44.

65. Тополянский, П.А. Нанесение износостойкого покрытия на инструментальные стали и сплавы с использованием высокочастотного индукционного плазмотрона / П.А. Тополянский // Металлообработка. – 2003. – № 5 (17). – С. 27–33.

66. Крушенко, Г.Г. Повышение срока службы чеканочного инструмента методом плазменного силицирования / Г.Г. Крушенко, М.Н. Фильков // Технология металлов. – 2015. – № 3. – С. 40–42.

67. Ермаков, С.А. Опыт плазменного нанесения тонкопленочных кремнийуглеродосодержащих покрытий / С.А. Ермаков, Н.А. Соснин, П.А. Тополянский // Применение прогрессивных процессов газотермического напыления в промышленности: методические рекомендации. – Ленинград, Изд-во ЛДНТП. – 1989. – С. 31–35.

68. Si-VD пассивация деталей и инструментов методом плазменного силицирования поверхностей: справочное издание. – URL: <http://gra.nat-e.ru/si-vdpass.html> (дата обращения: 03.05.23).

69. Поверхностная модификация твердых тел за счет осаждения покрытия при термическом разложении силана и его дополнительной функционализации. Патент США № 6444326 от 03.09.2002

70. Способ пассивации газовых сосудов и компонентов систем переноса газа с использованием кремниевого покрытия. Патент США № 6511760 от 28.01.2003.

71. Химическое осаждение из паровой фазы кремниевого покрытия, используемого в коррозионных и вакуумных средах. Патент США № 7070833 от 04.07.2006.

72. Райчук, Д.Ю. Способ нанесения покрытия на основе кремния / Д.Ю. Райчук, Н.А. Соснин, С.А. Ермаков, П.А. Тополянский // А.с. СССР № 1485669, кл. С23 с 16/32, 16 /50, заяв. 08.01.87.

73. Тополянский, П.А. Низкотемпературное плазменное силицирование / П.А. Тополянский: справочное издание. – URL: <https://ritm-magazine.com/en/node/2020> (дата обращения: 03.05.23).

74. Теоретические сведения: справочное издание. – URL: <https://studopedia.info/1-38870.html> (дата обращения: 03.05.23).

75. Юрков, И.И. Состав для карбохромирования стальных деталей / И.И. Юрков, Г.А. Мельничук, Н.В. Степанова и [др.] // А.с. СССР № 1559001, кл. С23 с 12/02, 16/50, заяв. 08.01.87.

76. Саблина, Л.П. Способ карбохромирования деталей / Л.П. Саблина, П.Е. Унжаков, А.А. Качаев и [др.] // Патент РФ №2057201. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2057201C1/ru> (дата обращения: 04.05.23).

77. Хромосилицирование: справочное издание. – URL: <https://metallurgicheskiy.academic.ru/13327/Хромосилицирование> (дата обращения: 04.05.23).

78. Борисенок, Г.В. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: справочник под ред. Л.С. Ляховича / Г.В. Борисенок, Л.А. Васильев, Н.С. Горбунов и [др.]. – Москва: Металлургия, 1981. – 424 с.

79. Крукович, М.Г. Хромосилицирование сталей и чугунов: справочное издание. – URL: [http://science-bsea.bgita.ru/2021/mashin\\_2021\\_34/krukovich\\_chrom.htm](http://science-bsea.bgita.ru/2021/mashin_2021_34/krukovich_chrom.htm) (дата обращения: 05.05.23).

80. Ситкевич, М.В. Состав для хромосилицирования стальных изделий / М.В. Ситкевич, В.О. Стручков // А.с. СССР № 1666574 А1. – URL: [https://patenton.ru/patent/SU1666574 А1](https://patenton.ru/patent/SU1666574_A1) (дата обращения: 05.05.23).

81. Хромоалитирование: справочное издание. – URL: [https:// megabook.ru/article/Хромоалитирование](https://megabook.ru/article/Хромоалитирование) (дата обращения: 04.05.23).

82. Борирование и титанирование стали – что это такое и зачем нужны данные процессы?: справочное издание. – URL: <https://metallurgist.pro/%D0%B1%D1%87> (дата обращения: 04.05.23).

83. Хромотитанирование: справочное издание. – URL: <https://scienceforum.ru/2012/article/2012000215> (дата обращения: 04.05.23).

84. Состав хромотитанирования стальных изделий: справочное издание. – URL:

<https://findpatent.ru/patent/73/737497.html> (дата обращения: 04.05.23).

85. Фазовый состав горячих цинковых покрытий: справочное издание. – URL: <http://www.stroitelstvo-new.ru/metal/fazovyy-sostav-goryachih-cinkovyh-pokrytiy.shtml> (дата обращения: 04.05.23).

86. Диаграмма состояния железо–цинк: справочное издание. – URL: <https://metal-archive.ru/cinkovye-pokrytiya/45-diagramma-sostoyaniya-sistemy-zhelezo-cink.html> (дата обращения: 04.05.23).

87. Металлографические исследования диффузионного цинкового покрытия: справочное издание. – URL: <http://termitspb.ru/info/metal-lograficheskie-issledovaniya-diffuzionnogo-tsinkovogo-pokrytiya/> (дата обращения: 04.05.23).

88. Цианирование и нитроцементация стали: назначение и особенности технологии: справочное издание. – URL: <https://orma-matrasyy.ru/metalloobrabotka/nitrocementaciya-eto.html> (дата обращения: 05.05.23).

89. Алитирование – насыщение поверхностного слоя металла: справочное издание. – URL: <https://rustaste.ru/alitirovaniye-eto-nasyshhenie-poverkhnostnogo-sloya-metalla.html> (дата обращения 05.05.23).

90. Составы сред и режимы алитирования сталей: справочное издание. – URL: <https://mydocx.ru/3-97014.html> (дата обращения: 05.05.23).

91. Алюминирование: справочное издание. – URL: [https://metallicheckiy-portal.ru/articles/zashita\\_ot\\_korrozii\\_metalla/alyminirovanie](https://metallicheckiy-portal.ru/articles/zashita_ot_korrozii_metalla/alyminirovanie) (дата обращения: 07.05.23).

92. Алитирование стали: справочное издание. – URL: <https://metalworkind.com/ru/spravochnik/materialovedenie/alitirovanie-stali/> (дата обращения: 07.05.23).

93. Алитирование стали: технология и методы поверхностного насыщения стали алюминием: справочное издание. – URL: <https://nzmetallspb.ru/stanki/alitirovanie-stali-tehnologiya-i-metody-poverhnostnogo-nasyshheniya-stali-alyuminiem.html> (дата обращения: 07.05.23).

94. Лахтин, Ю.М. Химико-термическая обработка металлов: учебн. пособие для вузов / Ю.М. Лахтин, И.И. Арзамасов. – Москва: Металлургия. – 1985. 256 с. – URL: [http://lib.jizpi.uz/pluginfile.php/22070/mod\\_resource/content/0/ЛАХТИН\\_Ю\\_М\\_Химико\\_термическая\\_обработка\\_металлов\\_.pdf](http://lib.jizpi.uz/pluginfile.php/22070/mod_resource/content/0/ЛАХТИН_Ю_М_Химико_термическая_обработка_металлов_.pdf)

95. Аллюмосилицирование: справочное издание. – URL: <https://metallurgicheskij.academic.ru/824/Аллюмосилицирование> (дата обращения: 07.05.23).

96. Кухарев, Б.С. Состав для аллюмосилицирования изделий из углеродистых сталей / Б.С. Кухарев, И.А. Кофанова, Л.С. Ляхович // А.С. СССР № 1089169. – URL: [https://findpatent.ru/img\\_show/5882257.html](https://findpatent.ru/img_show/5882257.html) (дата обращения: 07.05.23).

97. Васильев, Л.А. Состав для аллюмосилицирования металлических изделий / Л.А. Васильев, И.Н. Бурнышев, Г.В. Борисенок и [др.] // А.С. СССР № 1019010. – URL: <https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/81426/1019010.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (дата обращения: 09.05.23).

98. Борисенок, Г.В. Состав для аллюмосилицирования / Г.В. Борисенок, Л.Г. Ворошнин, Г.М. Левченко и [др.] // А.С. СССР

№ 390197. – URL: [https://yandex.ru/patents/doc/SU390197A1\\_19730711](https://yandex.ru/patents/doc/SU390197A1_19730711) (дата обращения: 09.05.23).

99. Методы физического осаждения из паровой фазы: справочное издание. – URL: <https://poisk-ru.ru/s58534t4.html> (дата обращения 09.05.23).

100. Две группы процессов, используемых для нанесения покрытий: справочное издание. – URL: <https://megaleksii.ru/s12074t11.html> (дата обращения: 12.05.23).

101. Балоян, Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебн. пособие / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – URL: [https://www.sgu.ru/sites/default/files/method\\_info/2020/b.m.\\_baloyan\\_i\\_dr.\\_nanomaterialy.pdf](https://www.sgu.ru/sites/default/files/method_info/2020/b.m._baloyan_i_dr._nanomaterialy.pdf) (дата обращения: 12.05.23).

102. Григорьев, С.Н. Технологии нанообработки / С.Н. Григорьев, А.А. Грибков, С.В. Алешин. – URL: <http://msi.ulstu.ru/files/Григорьев%20С.Н.%20Технологии%20нанообработки.pdf> (дата обращения: 12.05.23).

103. Защитные покрытия: учебное пособие / М.Л. Лобанов, Н.И. Кардолина, Н.Г. Россина, А.С. Юровских. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с. – ISBN 978-5-7996-1101-9. – [https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/28992/1/978-5-7996-1101-9\\_2014.pdf](https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/28992/1/978-5-7996-1101-9_2014.pdf) (дата обращения: 12.05.23).

104. Методы и средства контроля толщины покрытий: справочное издание. – URL: [https://www.sgu.ru/sites/default/files/method\\_info/2020/b.m.\\_baloyan\\_i\\_dr.\\_nanomaterialy.pdf](https://www.sgu.ru/sites/default/files/method_info/2020/b.m._baloyan_i_dr._nanomaterialy.pdf) (дата обращения 12.05.23).



105. Наумчик, И.В. Неразрушающий контроль толщины покрытий / И.В. Наумчик, А.В. Шевченко, К.В. Алексеев // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 12-5. – С. 935–939. – URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39654> (дата обращения: 14.05.2023).

106. P50.2.006-2001 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений толщины покрытий в диапазоне 1–20000 мкм. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200009148> (дата обращения: 14.05.2023).

107. Гаврилова, О.А. Совершенствование метрологического обеспечения контроля толщины покрытий магнитными толщиномерами. дис... канд.техн.н. / О.А. Гаврилова. – Красноярск, 2023. – 178 с.

108. Измерение толщины защитных покрытий. – URL: <https://poisk-ru.ru/s25629t21.html> (дата обращения: 14.05.2023).

109. Спектор, Ю.Е. Технология нанесения и свойства покрытий: курс лекций / Ю.Е. Спектор, Р.Г. Еромасов. – URL: <https://echemistry.ru/assets/files/u-lectures.pdf> (дата обращения: 14.05.2023).

110. Комплект оборудования ДИМЕТ-403. – URL: <http://www.projekt-metal.ru/article/dymet/> (дата обращения: 08.09.2023).

111. Комплект оборудования ДИМЕТ-412. – URL: <http://www.dymet-rus.ru/article/katalog/412.htm> (дата обращения: 08.09.2023).

*Учебное издание*

***Белевитин Владимир Анатольевич***

# **ТЕХНОЛОГИИ НАПЫЛЕНИЯ И МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДЕТАЛЕЙ МАШИН**

*Учебное пособие*

ISBN 978-5-907790-08-7

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ

Протокол № 28, пункт 11 от 2023 г.

Редактор Е.М. Сапегина

Компьютерная верстка В.А. Белевитин

Фото на обложке:

Детонационное напыление. – URL: <http://www.hydro.nsc.ru/technology/techn3.php> (дата обращения: 24.04.23).

Издательство ЮУрГГПУ

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69

Подписано в печать 14.06.2023 г.

Формат 60x84/16

Объем 9,4 уч.-изд. л. – 17,8 усл. п.л.

Тираж 100 экз.      Заказ №

Отпечатано с готового оригинал-макета

в типографии ЮУрГГПУ

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69