

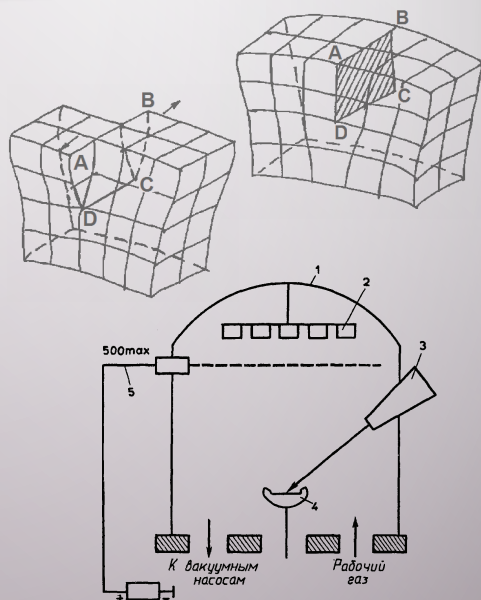
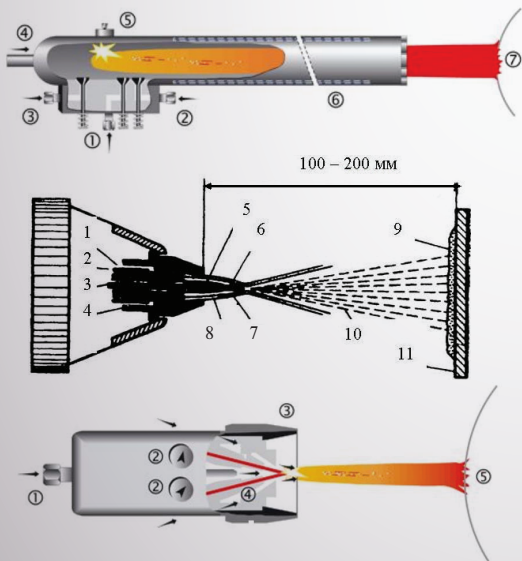


Министерство образования и науки Российской Федерации
 Тольяттинский государственный университет
 Институт машиностроения
 Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

В.С. Гончаров

МЕТОДЫ УПРОЧНЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Электронное учебное пособие



УДК 531.1(07)

ББК 22.21

Рецензенты:

канд. техн. наук, начальник ОИМУИ СИВПИ ОАО «АВТОВАЗ» *Д.Г. Рузаев*;
канд. физ.-мат. наук, доцент, завкафедрой «Нанотехнологии,
материаловедение и механика» Тольяттинского государственного
университета *С.Г. Прасолов*;
канд. пед. наук, доцент, проректор по научной и учебной работе АНО «ВУЗ
«Институт менеджмента, маркетинга и права» *П.Э. Шендерей*.

Научный редактор кандидат физико-математических наук,
доцент *С.Г. Прасолов*.

Гончаров, В.С. Методы упрочнения конструкционных материалов. Функциональные покрытия : электронное учебное пособие / В.С. Гончаров. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2017. – 1 оптический диск.

В учебном пособии рассмотрены основные методы упрочнения конструкционных материалов и способы получения функциональных покрытий, имеющих промышленное применение, основные методы оценки их качества. Раскрыта физическая сущность технологий получения особых свойств поверхности, которые определяют высокие эксплуатационные свойства деталей машин и инструмента. Особое внимание уделено гибридным и комбинированным технологиям упрочнения поверхности изделий, эксплуатируемых в жёстких, порой экстремальных условиях.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Текстовое электронное издание.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; ПИИ 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

Редактор *Т. Д. Савенкова*
Технические редакторы: *В.С. Гончаров, Н.П. Крюкова*
Компьютерная вёрстка: *Л.В. Сызганцева*
Художественное оформление,
компьютерное проектирование: *И.И. Шишкина*

Дата подписания к использованию 07.09.2017.

Объем издания 7,6 Мб.

Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.

Заказ № 1-106-15.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,
тел. 8 (8482) 53-91-47, www.tltsu.ru

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	7
1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ	9
2. МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН	12
2.1. Сущность метода упрочнения пластическим деформированием	12
2.2. Параметры состояния поверхностного слоя деталей машин	13
2.3. Структурные несовершенства в реальных кристаллах	18
2.4. Образование и размножение дислокаций	21
2.5. Основные виды обработки поверхностным пластическим деформированием	23
3. УПРОЧНЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ НАПЛАВКОЙ	33
3.1. Вибродуговая наплавка	35
3.2. Плазменная наплавка	35
3.3. Газовая наплавка деталей	36
4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ И УПРОЧНЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ МАШИН МЕТОДАМИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ (ГТН) ...	38
4.1. Классификация методов ГТН	38
4.2. Газопламенное напыление. Физические основы. Особенности технологии	41
4.3. Дуговая металлизация	44
4.4. Газоплазменное напыление. Физические основы. Особенности технологии	45
4.5. Детонационное напыление. Физические основы. Особенности технологии	52
5. ВАКУУМНОЕ КОНДЕНСАЦИОННОЕ НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ. КЛАССИФИКАЦИЯ ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ВАКУУМНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ. ДОСТОИНСТВА ВАКУУМНЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ	57
5.1. Характерные параметры различных процессов нанесения покрытий	60
5.2. Виды оборудования для нанесения покрытий при вакуумной ионно-плазменной обработке материалов	61

5.3. Основные технологические методы предварительной внекамерной подготовки поверхности перед вакуумной ионно-плазменной обработкой материалов и нанесением покрытий	62
5.4. Технология очистки поверхности в тлеющем разряде при вакуумном ионном распылении	64
5.5. Нанесение покрытий в вакууме термическим испарением. Характеристики основных схем вакуумного испарения с использованием ВЧ индукционного нагрева, электронно-лучевого и резистивного нагрева. Ионно-термические системы нанесения покрытий: ионно-кластерный метод	68
5.6. Нанесение покрытий ионным распылением (катодное распыление). Основные схемы ионного распыления. Основные достоинства и недостатки, перспективность метода катодного распыления. Диодная схема ионного распыления. Триодная схема ионного распыления	76
5.7. Магнетронный способ нанесения ионно-плазменных покрытий с особыми свойствами. Магнетронная схема ионного распыления. Характеристики технологических процессов: диодной на постоянном токе, ВЧ диодной, магнетронной на постоянном токе и ВЧ магнетронной	82
5.8. Метод активированного реакционного испарения. Метод ионного осаждения	96
5.9. Нанесение упрочняющих покрытий конденсацией с ионной бомбардировкой (КИБ). Физические процессы и механизмы распыления методом КИБ	104
5.10. Электронно-лучевое плазменное напыление. Электронно-лучевые методы и технологии нанесения покрытий. Основные технические характеристики электронно-лучевых установок. Физические процессы генерации плазменных потоков при электронно-лучевом испарении	119
5.11. Ионно-лучевое модифицирование поверхности	126
5.12. Модифицирование покрытий посредством ионно-лучевой обработки после процесса осаждения	131
5.13. Методы нанесения покрытий химическим осаждением из газовой фазы в разреженной атмосфере	140

6. НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДОВ ТИТАНА, ХРОМА И ВОЛЬФРАМА, А ТАКЖЕ НИТРИДНЫХ, БОРИДНЫХ, ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ	146
6.1. Физико-химические процессы в карбидах	148
6.2. Введение в состав карбидных покрытий пластичного материала	152
6.3. Напыление покрытий из карбидов титана	153
6.4. Напыление покрытий из карбидов хрома	155
6.5. Напыление покрытий из карбидов вольфрама	157
6.6. Напыление нитридных покрытий	161
6.7. Напыление боридных покрытий	165
6.8. Напыление оксидных покрытий	167
6.9. Напыление металлооксидных покрытий	173
7. ЛАЗЕРНОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ	178
7.1. Обработка без легирования	178
7.2. Лазерная обработка с легированием	179
7.3. Лазерное упрочнение поверхности деталей и инструмента	180
7.4. Лазерная наплавка	181
8. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ	184
8.1. Химический анализ	184
8.2. Рентгеноспектральный анализ	189
8.3. Рентгеноструктурный анализ	191
8.4. Микрорентгеноспектральный анализ	195
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	198
Приложение	199

ВВЕДЕНИЕ

Большая часть деталей машин работает в условиях износа, коррозии, а также циклических нагрузок, разрушающих поверхностный слой материала. На сегодняшний день существует множество способов упрочнения поверхности металлов и сплавов с целью повышения их эксплуатационных характеристик, таких как твердость, коррозионная стойкость, усталостная прочность и других. Все эти способы разделяются на следующие основные классы: термические методы, методы поверхностной деформации (поверхностное пластическое деформирование), химико-термические методы, методы газотермического напыления, методы наплавки, PVD-процесс.

Защитные и износостойкие покрытия обеспечивают возможность создания новых изделий-композиций, сочетающих высокую долговечность (износостойкость, специальные свойства) с достаточной надежностью (трещиностойкостью); повышают эксплуатационную стойкость деталей машин и инструментов по сравнению со стойкостью, достигаемой известными способами термической обработки; позволяют восстанавливать изношенную поверхность, следовательно, снижают потребность в запасных частях. С помощью покрытий получают особые свойства рабочей поверхности (например, жаростойкость, теплопроводность, заданный коэффициент трения); они дают экономию дефицитных и дорогостоящих металлов, использующихся для объемного легирования.

Особо следует указать на роль покрытий в увеличении конструкционной прочности как условия, обеспечивающего создание композиционного изделия с резко различающимися свойствами сердцевины (объема) и поверхности (покрытия). При таком подходе объем упрочняется одними дислокационными механизмами (размельчением фаз, созданием устойчивых субзернистых дислокационных построений), а рабочая поверхность – другими (увеличением числа дислокаций, выделением избыточных фаз, концентрированных твердых растворов).

Данный метод позволит экономить дефицитные легирующие элементы, снизить металлоемкость машин и конструкций, повысить их надежность и долговечность, особенно в эксплуатации при низких температурах.

Повышение сопротивления детали разрушению при различных видах эксплуатационного нагружения может быть достигнуто тех-

нологическими методами объемного или поверхностного упрочнения. Объемное упрочнение повышает статическую прочность деталей, у которых рабочие напряжения распределены по сечению более или менее равномерно. Для таких деталей используют высокопрочные стали и сплавы, композиционные материалы. Однако большинство деталей работают в условиях, при которых эксплуатационная нагрузка (давление, нагрев, действие окружающей среды и т. п.) воспринимается главным образом их поверхностным слоем. Поэтому износостойкость, зарождение и развитие усталостной трещины, возникновение очагов коррозии зависит от сопротивления поверхностного слоя разрушению. Для деталей, разрушение которых начинается с поверхности, разработано большое количество методов поверхностного упрочнения, основанных на нанесении покрытий или изменении состояния (модификации) поверхности.

При нанесении покрытия упрочнение детали достигается путем осаждения на ее поверхности материалов, которые по своим свойствам отличаются от основного металла, но наиболее полно отвечают условиям эксплуатации (износ, коррозия, химическое воздействие и т. п.).

При модификации поверхностного слоя происходит физико-химическое изменение в металле, повышающее его сопротивление разрушению. Модифицирование поверхностного слоя может осуществляться деформационным упрочнением, поверхностной термообработкой, диффузионным нанесением легирующих элементов.

Не существует универсального метода упрочнения деталей, так как один и тот же метод в одних условиях эксплуатации может дать положительный эффект, а в других отрицательный. Поэтому в ряде случаев применяют комбинированное упрочнение деталей, основанное на использовании двух или трех методов упрочнения, каждый из которых позволяет усилить то или иное эксплуатационное качество.

Кроме того, выбор метода поверхностного упрочнения определяется экономическими соображениями.

В рамках данной дисциплины будут рассмотрены некоторые наиболее широко применяющиеся способы поверхностных упрочняющих обработок.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Все известные методы поверхностного упрочнения можно разделить на 5 основных классов:

- 1) упрочнение с образованием пленки на поверхности;
- 2) с изменением химического состава поверхностного слоя;
- 3) с изменением структуры поверхностного слоя;
- 4) с изменением энергетического запаса поверхностного слоя;
- 5) с изменением микрогеометрии поверхности и наклепом.

Упрочнение с образованием пленки на поверхности:

а) осаждение химической реакцией (оксидирование, сульфидирование, фосфатирование, нанесение упрочняющего смазочного материала, осаждение из газовой фазы);

б) осаждение из паров (термическое испарение тугоплавких соединений, катодно-ионная бомбардировка, прямое электронно-лучевое испарение, реактивное электронно-лучевое испарение, электронно-химическое испарение);

в) электролитическое осаждение (хромирование, никелирование, электрофорез, никельфосфатирование, борирование, борохромирование, хромофосфатирование);

г) напыление износостойких соединений (плазменное напыление порошковых материалов, детонационное, электродуговое, лазерное, вихревое напыление, индукционное припекание порошковых материалов).

Упрочнение с изменением химического состава поверхностного слоя металла:

а) диффузионное насыщение (борирование, цианирование, азотирование, нитроцементация и т. п.);

б) химическое и физико-химическое воздействие (химическая обработка, ионная имплантация, электроискровая обработка и т. д.).

Упрочнение с изменением структуры поверхностного слоя:

а) физико-термическая обработка (лазерная закалка, плазменная закалка);

б) электрофизическая обработка (электроконтактная, электроэрозионная, магнитная обработка);

в) механическая (упрочнение вибрацией, фрикционно-упрочняющая обработка, дробеструйная, обработка взрывом, термомеханическая, электромеханическая);

г) наплавка легированным элементом (газовым пламенем, электрической дугой, плазмой, лазерным лучом, пучком ионов и т. д.).

Упрочнение с изменением энергетического запаса поверхностного слоя:

а) обработка в магнитном поле (термомагнитная, обработка импульсным магнитным полем, магнитным полем);

б) обработка в электрическом поле.

Упрочнение с изменением микрогеометрии поверхности и наклепом:

а) обработка резанием (точение, шлифование, сверхскоростное резание);

б) пластическое деформирование (накатывание, обкатывание, раскатывание, выглаживание, вибронакатывание, вибровыглаживание, калибрование, центробежно-ударное упрочнение, виброударное и т. д.);

в) комбинированные методы (анодно-механическая обработка, поверхностное легирование с выглаживанием, резание с воздействием ультразвуковых колебаний, магнитно-абразивная обработка и т. д.).

Тесты для закрепления материала

1. Какие свойства поверхностного слоя можно получить путем нанесения покрытий?

- а) жаростойкость
- б) теплопроводность
- в) коррозионная стойкость
- г) антифрикционные свойства
- д) износостойкость

2. Что из перечисленного относится к видам упрочнения с созданием пленки на поверхности детали?

- а) газовая наплавка
- б) осаждение химической реакцией
- в) осаждение из паров

- г) электролитическое осаждение
- д) напыление износостойкого покрытия

3. Что из перечисленного относится к видам упрочнения с изменением структуры поверхностного слоя?

- а) физико-термическая обработка
- б) термическая обработка
- в) механическая обработка
- г) электрофизическая обработка
- д) наплавка легированным элементом

4. Для чего не предназначено восстановление деталей методами нанесения покрытий?

- а) для повышения коррозионной стойкости
- б) снижения теплопроводности
- в) остановки роста трещины, идущей вглубь детали
- г) получения заданного коэффициента трения
- д) экономии дорогостоящих металлов, использующихся для объемного легирования

5. На сколько классов делят методы поверхностного упрочнения деталей?

- а) 4
- б) 5
- в) 6
- г) 7
- д) 8

2. МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

Требования по созданию долговечных машин можно удовлетворить не только разработкой современных конструктивных решений и применением новых высокопрочных материалов, но и путем изменений поверхностного слоя деталей машин.

Процессом, обеспечивающим получение стабильных показателей по качеству поверхности, является поверхностное пластическое деформирование (ППД), которое бывает сглаживающее и упрочняющее.

2.1. Сущность метода упрочнения пластическим деформированием

Упрочнение металлов и сплавов поверхностной деформацией объясняется возрастанием на несколько порядков плотности дислокаций. Их свободное перемещение затрудняется взаимным влиянием, а также торможением дислокаций в связи с измельчением блоков и зерен, искажениями решетки металлов, возникновением напряжений. Анализ сущности пластической деформации с позиций дислокационной концепции позволяет установить, что изменение внутреннего строения металла при пластической деформации связано главным образом с ростом плотности дислокаций, происходящим вследствие их непрерывного генерирования источниками Франка – Рида под действием напряжений, создаваемых прикладываемой силой.

Если дислокация подходит к границе двух зерен и не может выйти на поверхность, она застревает. Следующие дислокации, подходя к застрявшей, образуют скопление дислокаций вблизи границ зерен. Чем мельче зерна, тем больше поверхность их раздела, тем выше уровень напряжений, необходимый для смещения дислокаций. Напряжения скапливаются у границ зерен, все больше заполняя решетку. Для дальнейшей деформации кристалла необходимо повысить внешнее усилие. При этом происходит прорыв дислокаций через препятствие, раздробление блоков, увеличение их границ, тем самым – больше мест скопления дислокаций.

Упрочнение металла в результате скопления дислокаций на границах зерен и невозможности их перемещения называется наклепом металла при холодной деформации. В результате наклепа возрастает упругое искажение кристаллической решетки, увеличивается сопротивление деформации и уменьшается пластичность. Увеличение прочности особенно интенсивно происходит на начальных стадиях деформации (до 25 %). Для упрочнения металла зачастую его легируют атомами другого металла, таким образом повышая количество дефектов кристаллической решетки. Иными словами, с одной стороны, дефекты ослабляют металл, а с другой – затрудняют движение дислокаций, что упрочняет металл.

Кроме увеличения количества дислокаций при холодной деформации происходит и изменение формы кристаллов. Зерна, имевшие до деформации произвольную ориентацию, после деформации вытягиваются в определенном направлении. Механические свойства металла становятся неодинаковыми в различных направлениях, т. е. материал становится анизотропным. Ориентация кристаллических решеток зерен в определенном направлении с появлением анизотропии свойств называется текстурой. Таким образом, наклеп сопровождается текстурой кристаллов. Кроме увеличения прочностных свойств при наклепе увеличивается электрическое сопротивление (до 50 %), уменьшаются электропроводность, коррозионная стойкость и магнитная проницаемость металлов.

2.2. Параметры состояния поверхностного слоя деталей машин

Поверхностный слой детали – это слой, у которого структура, фазовый и химический состав отличаются от основного материала, из которого сделана деталь.

В поверхностном слое можно выделить следующие основные зоны (рис. 1):

1 – адсорбированные из окружающей среды молекулы и атомы органических и неорганических веществ. Толщина зоны $1 \pm 0,001$ мкм;

2 – продукты химического взаимодействия металла с окружающей средой (обычно оксиды). Толщина зоны 10 ± 1 мкм;

3 – границная зона толщиной несколько межатомных расстояний, имеющая иную, чем в объеме, кристаллическую и электронную структуру;

4 – зона с измененными параметрами по сравнению с основным металлом;

5 – зона со структурой, фазовым и химическим составом, который возникает при изготовлении детали и изменяется в процессе эксплуатации.

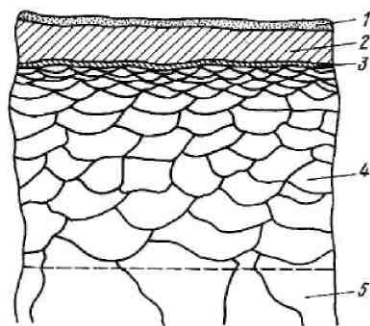


Рис. 1. Схема поверхностного слоя детали

Толщина и состояние указанных зон поверхностного слоя могут изменяться в зависимости от состава материала, метода обработки, условий эксплуатации. Оценка этого состояния осуществляется методами химического, физического и механического анализа. Многообразие параметров состояния поверхностного слоя и методов их оценки не позволяет выделить единственный параметр, определяющий качество поверхностного слоя. На практике состояние поверхностного слоя оценивается набором единичных или комплексных свойств, которые оценивают качество поверхностного слоя. Эти параметры характеризуют:

- геометрические показатели неровностей поверхности;
- физическое состояние;
- химический состав;
- механическое состояние.

Геометрические параметры неровностей поверхности оцениваются параметрами шероховатости, регулярных микрорельефов, волнистости.

Шероховатость поверхности — это совокупность неровностей с относительно малыми шагами. Примерное отношение высоты неровностей к шагу менее 50.

Волнистость поверхности — это совокупность неровностей, имеющих шаг больший, чем базовая длина, используемая для измерения шероховатости. Отношение высоты к шагу более 50 и менее 1000.

Волнистость в России не стандартизирована, поэтому для ее оценки используют параметры шероховатости.

Регулярные микрорельефы — это неровности, которые, в отличие от шероховатости и волнистости, одинаковые по форме, размерам и взаиморасположению.

Регулярный микрорельеф получают обработкой резанием или поверхностным пластическим деформированием роликами, шариками, алмазами.

Физическое состояние поверхностного слоя деталей в технологии упрочнения наиболее часто характеризуется параметрами структуры и фазового состава.

Структура — это характеристика металла, зависящая от методов изучения его строения. Выделяют следующие типы структур:

- кристаллическая,
- субструктура,
- микроструктура,
- макроструктура.

Кристаллическая структура. Металлы представляют собой кристаллы с трехмерной периодичностью. Основой кристаллической структуры является трехмерная решетка, в пространстве которой располагаются атомы. В зависимости от характера расположения атомов в кристаллической решетке структуры чистых металлов разделяются на ряд типов.

Субструктура. В реальном металле кристаллическая структура имеет множество дефектов, которые в значительной степени определяют его свойства. Совокупность дефектов решетки и их пространственное распределение в кристалле называется субструктурой. Здесь кристаллы могут образовывать более крупные элементы — кристаллиты, блоки, зерна, фрагменты, полигоны.

Размер субмикрочерта: $10^{-2} \div 10^{-5}$ см.

Микроструктура. Она определяется с помощью металлографических микроскопов. Этот анализ позволяет определить наличие, количество и форму структурных составляющих сплава.

Размер субзерна: $10^{-3} \div 10^{-4}$ см.

Макроструктура. Она определяется невооруженным глазом или при небольших увеличениях. С помощью макроанализа определяют трещины, неметаллические включения, примеси и др.

Физическое состояние характеризуется числом и концентрацией фаз, распределением фаз по поверхностному слою, объемом сплава и др.

Исследование физического состояния осуществляется экспериментальными методами физики твердого тела — дифракционными и микроскопическими.

Химический состав характеризуется элементным составом сплава и фаз, концентрацией элементов в объеме фаз, сплава и др.

Исследования химического состава поверхностного слоя позволяют оценить адсорбцию из окружающей среды молекул и атомов органических и неорганических веществ, диффузионные процессы, процессы окисления и другие, происходящие при обработке металлов.

Механическое состояние металла определяется параметрами:

- сопротивлением деформированию: предел упругости, предел пропорциональности, предел текучести, предел прочности, твердость и др.;
- пластичностью: относительное удлинение, относительное сужение, ударная вязкость и другие, устанавливаемые специальными испытаниями образцов.

Например, в процессе пластической деформации, которая всегда сопровождает механическую обработку, все характеристики механического состояния поверхностного слоя изменяются: показатели сопротивления деформированию увеличиваются, а показатели пластичности уменьшаются. Это явление называют *деформационным упрочнением*.

В инженерной практике деформационное упрочнение поверхностного слоя определяют измерением твердости H или микротвердости. Для этого твердость измеряют на поверхности металла

и внутри его (при помощи послойного травления). В результате устанавливают толщину упрочненного слоя h_H и степень деформационного упрочнения δ_H :

$$\delta_H = (H_{\text{обр}} - H_{\text{исх}})/H_{\text{исх}},$$

где $H_{\text{обр}}$ и $H_{\text{исх}}$ – соответственно твердость (микротвердость) металла после и до обработки.

Важной характеристикой состояния поверхностного слоя являются *остаточные напряжения*.

Остаточные напряжения – это упругие напряжения, которые остались в детали после обработки. В зависимости от объема тела они условно подразделяются на остаточные напряжения:

- первого рода, уравновешенные в макрообъемах тела;
- второго рода, уравновешенные в пределах размера зерен;
- третьего рода, уравновешенные в пределах нескольких межатомных расстояний.

В зависимости от характера и интенсивности физико-механических процессов, происходящих при обработке, остаточные напряжения могут иметь различный знак:

- (+) – растяжение,
- (-) – сжатие.

Условие равновесия требует, чтобы в объеме детали сумма проекций всех сил была равна нулю. Поэтому в детали есть области со сжимающими и растягивающими остаточными напряжениями.

В инженерной практике остаточные напряжения первого рода принято представлять в виде проекции на оси заданной системы координат. Например, для тела вращения используют понятия осевых σ_x , окружных (тангенциальных) σ_m и радиальных σ_r остаточных напряжений.

Обобщенно можно сказать, что остаточные напряжения первого рода есть результат неравномерных пластических деформаций различных слоев детали (искривление детали).

Остаточные напряжения оказывают существенное влияние на прочность и долговечность деталей машин и конструкций. Остаточные сжимающие напряжения, возникающие в поверхностном слое, повышают циклическую прочность деталей, так как они разгружают поверхностные слои от напряжений, вызванных нагрузками. Растя-

гивающие остаточные напряжения, наоборот, уменьшают прочность деталей вследствие повышения напряженности поверхностного слоя.

2.3. Структурные несовершенства в реальных кристаллах

В соответствии с современными взглядами на строение металла, существенное различие теоретической и физической прочности объясняется наличием структурных несовершенств (дефектов) кристаллов.

Структурные дефекты оказывают существенное влияние на упрочнение и разрушение металла при обработке.

В кристаллах структурные несовершенства возникают в результате кристаллизации металла, термической обработки, пластической деформации и др.

Структурные несовершенства (дефекты) кристалла по геометрическому признаку делятся на 4 группы:

- точечные,
- линейные,
- поверхностные (плоские),
- объемные.

Точечные дефекты по своим размерам сопоставимы с размерами атома. В чистых кристаллах возможны два типа точечных дефектов: — вакансии, — межузельные атомы.

Вакансии образуются при удалении атома из узла решетки, а *межузельный атом* — при введении атома в межузельное пространство.

Образование вакансий и межузельных атомов связано с тем, что колеблющиеся около положения равновесия атомы могут под влиянием привнесенной извне энергии выходить из положения равновесия, образуя после себя в узле кристаллической решетки пустоту (вакансию) и, соответственно, межузельный атом. Множество вакансий и межузельных атомов может быть увеличено резким охлаждением металла, пластической деформацией, облучением высокоэнергетическими лучами, магнитным полем и др.

Например, количество точечных дефектов в кристаллах при пластической деформации можно определить по зависимости:

$$n/N = (10^{-5} \div 10^{-6})\varepsilon,$$

где n – предельное число равновесных точечных дефектов; N – общее число атомов; ε – деформация, %.

В качестве точечных дефектов чистых металлов можно рассматривать примесные атомы замещения и внедрения. Все точечные дефекты образуют локальные искажения кристаллической решетки, увеличивая тем самым энергию, зависящую от размера введенных атомов, и расстояние между ними.

Линейные дефекты кристаллической решетки имеют размеры, близкие к атомным в двух измерениях и значительную протяженность – в третьем. К этому виду дефектов относятся дислокации, простейшими из которых являются краевые и винтовые.

На рис. 2 показана модель краевой дислокации на примере простого кубического кристалла. Она образуется путем внедрения в кристалл лишней плоскости атомов ABCD, называемой экстраплоскостью. Граница экстраплоскости – линия CD – является краевой дислокацией. Экстраплоскость действует как клин, создавая сильное искажение кристаллической решетки, особенно в окрестности атомов, расположенных на линии дислокации CD.

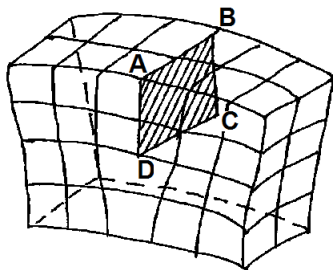


Рис. 2. Модель положительной краевой дислокации

Если экстраплоскость расположена сверху дислокации, то дислокацию называют *положительной* и обозначают знаком \perp . Дислокация является *отрицательной*, если экстраплоскость расположена под ней. В этом случае она обозначается знаком ∇ .

Винтовая дислокация (рис. 3) образуется при смещении части кристалла, разделенного плоскостью ABCD, относительно другой в направлении АВ.

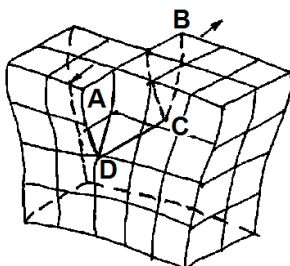


Рис. 3. Модель винтовой дислокации

Линия BC есть винтовая дислокация. В зависимости от направления движения дислокации бывают правого и левого вращения.

Поверхностные дефекты имеют значительную протяженность в двух направлениях. К ним относятся границы между субзернами, зернами, межфазные границы, дефекты упаковки кристаллической решетки, скопление дислокаций в одной плоскости и др.

Объемные дефекты имеют протяженность во всех трех измерениях. К этим дефектам относится совокупность точечных, линейных и поверхностных дефектов, которые приводят к искажению кристаллической решетки в больших объемах кристалла.

Кроме того, к объемным дефектам относят наличие фаз, дисперсных выделений, различных включений, а также неравномерность распределения напряжений и деформаций в макрообъемах.

Наличие дефектов кристаллической решетки вызывает ее искажение. Мерой искаженности решетки является вектор Бюргерса, характеризующий энергию дислокации и силы, действующие на нее. Это отрезок, замыкающий контур Бюргерса. Понятие о векторе и контуре Бюргерса дает рис. 4.

Вектор, который необходимо ввести в совершенный кристалл для того, чтобы замкнуть контур Бюргерса (на рис. 4, б, это отрезок MQ), и есть вектор Бюргерса.

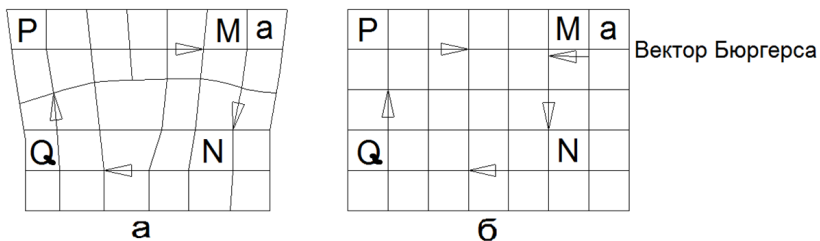


Рис. 4. Контур Бюргерса, включающий дислокации (а); тот же контур в совершенном кристалле (б)

Различают единичные, частичные и супердислокации, вектор Бюргерса которых соответственно равен межатомному расстоянию, меньше или больше его. В реальном кристалле, как правило, присутствуют все виды дислокаций.

Плотность дислокаций ρ — это суммарная длина L_{Σ} всех дислокационных линий, отнесенная к объему V , см⁻²:

$$\rho = L_{\Sigma}/V.$$

2.4. Образование и размножение дислокаций

Дислокации возникают при кристаллизации или охлаждении кристаллов после исчезновения жидкой фазы.

В теории дислокаций рассматриваются множественные механизмы их возникновения. Все они сводятся к возникновению локальных участков концентрации напряжений на границе твердых и жидких фаз. Эта концентрация возникает в результате термических градиентов, изменения состава и структуры кристалла, наличия примесей, вакансий, различных случайностей рода кристаллов, размножения зародившихся на первых этапах кристаллизации дислокаций и др.

В поликристаллических телах (металлах) кристаллы (зерна) отличаются пространственной ориентацией. Внутри зерен существуют субзерна, в которых имеются блоки, разориентированные относительно друг друга на угол менее 10°. Границы зерен и блоков являются источниками зарождения дислокаций.

На рис. 5 показана малоугловая граница блоков. Решетки блоков упруго сопрягаются во всех областях, кроме тех, в которых находятся дислокации.

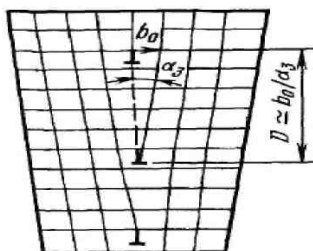


Рис. 5. Схема малоугловой границы

Расстояние между дислокациями в границе определяется из формулы

$$D = b/\alpha_3,$$

где b – вектор Бюргерса; α_3 – угол разориентирования зерен.

Возникновение дислокаций приводит к возникновению дефектов упаковки, т. е. нарушению чередования слоев кристаллической решетки.

Дислокации, возникшие при кристаллизации, имеют свойства размножаться или исчезать при пластической деформации, термообработке или других видах энергетического воздействия. Одна из моделей размножения дислокаций при пластической деформации, предложенная Франком и Ридом, представлена на рис. 6.

Имеем отрезок дислокации $AB = L$ (рис. 6, а), закрепленный на концах. На этот отрезок действует нормальная сила τ . Под действием возрастающего напряжения линейная дислокация ведет себя как упругая нить – она выгибается. Из условия равновесия напряжение, препятствующее этому изгибу, определяется как

$$\tau = 0,5Gb / R,$$

где G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; R – радиус кривизны.

Максимальное значение этого напряжения τ_{\max} соответствует $R = L/2$ (рис. 6, б).

Последующее увеличение длины будет идти при напряжениях, меньших τ_{\max} .

Дальнейший цикл размножения дислокаций показан на рис. 6, в, г. Цикл завершается образованием замкнутой петли дислокации, а участок АВ подготавливается для генерации новой петли.

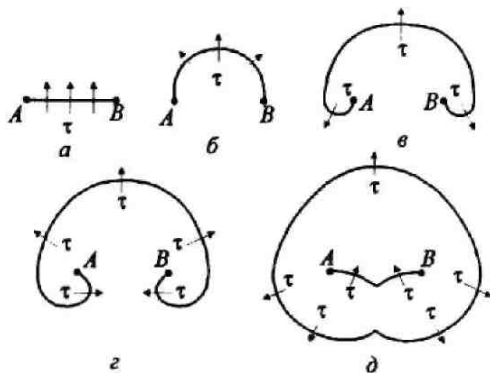


Рис. 6. Схема действия источника Франка – Рида

Пластическая деформация и термическая обработка приводят к увеличению плотности дислокаций:

- монокристалл – 10^2 – 10^4 см⁻²,
- отожженный монокристалл – 10^4 – 10^6 см⁻²,
- отожженный поликристалл – 10^7 – 10^8 см⁻².

Металлы после холодного пластического деформирования имеют плотность дислокаций 10^9 – 10^{12} см⁻².

2.5. Основные виды обработки поверхностным пластическим деформированием

Алмазное выглаживание отличается сравнительно малой площадью контакта инструмент – деталь, поэтому применяется при обработке нежестких деталей, прочных и закаленных материалов. Алмазное выглаживание наружных, внутренних и фасонных поверхностей аналогично обработке роликами и шарами. При алмазном выглаживании обработка поверхностным пластическим деформированием проводится в условиях трения скольжения

(с малым коэффициентом трения), а при обкатке роликами и шарами — трения качения. Рабочим инструментом служат простые по конструкции державки с наконечниками из естественных и искусственных алмазов в виде полусферы, цилиндра или конуса. Выглаживают детали жестким или нежестким (подпружиненным) инструментом. Номенклатура деталей, обрабатываемых алмазными выглаживателями, чрезвычайно велика.

Выглаживание является одним из методов отделочно-упрочняющей обработки поверхности и заключается в пластическом деформировании обрабатываемой поверхности скользящим по ней выглажителем — закрепленным в оправке алмазным кристаллом, который обладает высокой твердостью, низким коэффициентом трения, высокой степенью чистоты, высокой теплопроводностью.

Выглаживание производится для уменьшения шероховатости поверхности (отделка), упрочнения поверхностного слоя, повышения точности размеров и форм деталей (калибрование).

Прижатый к обрабатываемой поверхности с силой инструмент внедряется в нее на глубину R_d и при движении сглаживает исходные неровности. Высота шероховатости в направлении скорости (продольная шероховатость) обычно значительно меньше, чем высота поперечной шероховатости (в направлении подачи). После прохода инструмента происходит частичное упругое восстановление поверхности. Впереди выглаживателя образуется валик пластически деформированного металла, передняя поверхность выглаживателя нагружается гораздо больше, чем задняя. По этой причине, а также вследствие адгезионного взаимодействия между деталью и инструментом в процессе выглаживания возникает тангенциальная составляющая силы.

Рассмотрим теперь деформацию поверхностного слоя в направлении подачи.

При продольном перемещении выглаживатель раздвигает металл деформируемых поверхностных неровностей в стороны. При этом со стороны исходной поверхности образуется валик деформированного металла, а со стороны выглаженной поверхности происходит искажение профиля канавок, образовавшихся при предыдущих оборотах детали в результате пластического течения металла,

выдавливаемого из-под выглаживателя в сторону выглаженной поверхности. В наибольшей степени искажается профиль канавки, образованной на предыдущем обороте.

После каждого оборота обрабатываемой детали канавка — след выглаживателя перемещается в осевом направлении на величину подачи S . При этом происходит многократное перекрытие ее при последующих обработках детали, так как ширина канавки больше величины подачи. Со стороны невыглаженной поверхности образуется валик деформированного металла, правая полуповерхность (в направлении подачи) нагружена гораздо больше, чем левая. Поэтому в процессе выглаживания возникает осевая сила.

В результате пластического деформирования обрабатываемой поверхности происходят сглаживание исходных неровностей и образование нового микрорельефа поверхности со значительно меньшей высотой неровностей. Размер детали уменьшается на величину остаточной деформации. На величину и форму образующихся неровностей влияют также неоднородность шероховатости и твердость обрабатываемой поверхности, колебания силы выглаживания, вызванные биением детали, и др. Это вызывает отклонение исходного микрорельефа от полученного при деформации поверхности.

Образующийся в результате алмазного выглаживания микрорельеф поверхности обуславливается следующими факторами:

- кинематикой процесса (направлением взаимного перемещения инструмента и обрабатываемой детали);
- величиной исходной шероховатости;
- формой и размером рабочей части алмаза;
- глубиной внедрения алмаза в обрабатываемую поверхность;
- пластическим течением материала, обуславливающим появление вторичной шероховатости;
- шероховатостью рабочей части алмаза;
- величиной упругого восстановления поверхности после выглаживания.

Формирование поверхностного слоя при алмажном выглаживании происходит вследствие пластического деформирования обрабатываемой поверхности. Под влиянием радиальной силы, действующей на поверхность контакта алмаза с деталью, возникают

контактные давления. Если их величина превышает предел текучести, возникает пластическая деформация тонких поверхностных слоев. При пластической деформации поверхностный слой имеет специфическое волокнистое строение, исходная кристаллическая решетка искажается.

Эффективность алмазного выглаживания различных материалов в значительной мере определяется их исходной структурой.

Исследованиями установлено, что при выглаживании деформация возникает наиболее интенсивно в феррите, менее интенсивно – в перлите и мартенсите.

Высокая эффективность упрочнения объясняется более высокой плотностью дефектов, образующихся в поверхностном слое за счет концентрации дислокаций. При этом создается тонкое структурное состояние металла, которое обеспечивает максимальную задержку дислокаций и минимальный их выход на поверхность. При алмазном выглаживании плотность дислокаций в поверхностном слое близка к предельному значению. С увеличением расстояния от поверхности плотность дислокаций уменьшается.

Особенность процесса алмазного выглаживания: если при других видах упрочнения полностью или частично удаляется слой металла, деформированный на предыдущей операции, то при алмазном выглаживании этот слой не удаляется, а претерпевает дополнительную упругопластическую деформацию.

Оптимальное усилие $P_y = 300 - 200$ Н. При $P_y = 300$ Н возрастает глубина упрочненного слоя, увеличивается микротвердость в нижних слоях, однако уменьшение микротвердости в верхнем тонком поверхностном слое происходит за счет уменьшения пластичности.

Инструменты для выглаживания. Для изготовления выглаживателей используют природные и синтетические алмазы.

Стойкость природных и искусственных алмазов примерно одинакова. Инструмент со *сферической* (рис. 7, а) формой заточки позволяет обрабатывать наружные, внутренние и плоские поверхности как методом выглаживания, так и вибровыглаживанием.

Цилиндрическую форму (рис. 7, б) применяют только для обработки наружных цилиндрических поверхностей.

Тороидальная форма (рис. 7, в) широкого применения не нашла из-за отсутствия природных и синтетических алмазов большого размера.

Конический выглаживатель (рис. 7, з) работает большой поверхностью конуса.

Применение. Алмазным выглаживателем можно обрабатывать почти все применяющиеся в промышленности металлы и сплавы, за исключением титана, циркония и ниобия, так как они налипают на рабочую часть выглаживателя.

Детали: все виды поверхностей (наружные, внутренние, плоские, профильные) валов, штоков, цилиндров, поршневых пальцев и т. д.

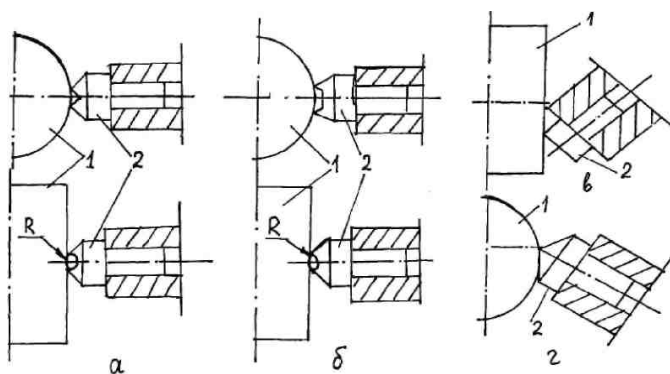


Рис. 7. Схемы установок выглаживателей при обработке цилиндрической поверхности: 1 — обрабатываемая поверхность; 2 — заточка (а — сферическая форма заточки; б — цилиндрическая; в — тороидальная; з — коническая)

Вибровыглаживание. При вибрационном выглаживании инструменту в виде сферы (другие формы заточки неприменимы) дополнительно придается возвратно-поступательное перемещение по поверхности детали (рис. 8).

В результате на поверхности образуется синусоидальный канал. При обработке инструмент скользит либо по исходной, либо по частично выглаженной поверхности, а при каждом двойном ходе изменяется направление движения инструмента и дуга контакта инструмента с обрабатываемой поверхностью.

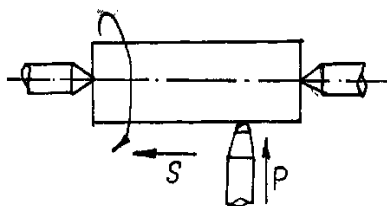


Рис. 8. Схема вибровыглаживания

Микрорельеф, получаемый при вибровыглаживании, по характеру и плотности синусоидальных каналов подразделяется на 4 вида: 1) каналы не касаются друг друга; 2) каналы касаются друг друга; 3) каналы пересекаются; 4) каналы накладываются.

Варьирование форм, размеров и расположения микронеровностей по поверхности достигается изменением режимов обработки:

- скорости вращения детали;
- подачи инструмента;
- амплитуды и частоты его колебаний;
- силы поджима инструмента к детали;
- радиуса сферической части инструмента.

В качестве инструмента здесь применяют шарики диаметром 4–10 мм и сферические наконечники из алмазов. В первом случае обработку ведут трением качения, во втором – трением скольжения. В первом случае обработка называется *виброобкатыванием*, во втором – *вибровыглаживанием*.

Преимущества вибровыглаживания перед выглаживанием:

- увеличение остаточных напряжений в 1,3–1,7 раза;
- увеличение длины канала в 1,5–2 раза;
- повышение износостойкости детали в 1,5 раза;
- возможность изготовления любого микрорельефа для контактирующих тел;
- возможность удержания масляной пленки в каналах при трении;
- упрочнение с оплавлением поверхности детали.

Дорнование – эффективный метод калибрования и отделки внутренних поверхностей деталей машин. Инструмент перемещается в отверстии с натягом, он является основным технологическим параметром процесса. Процесс выполняется за один или несколько

проходов инструмента. Калибрование повышает точность отверстий и обеспечивает высокое качество поверхности; процесс производителен. Дорнование применяется для обработки отверстий (рис. 9).

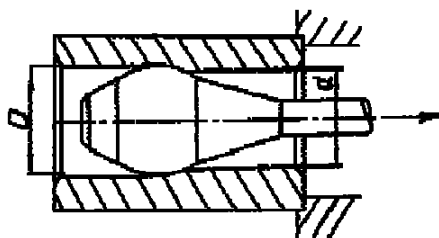


Рис. 9. Дорнование

Формообразующая обработка применяется для получения на поверхности детали мелких шлицов и других рифлений. Толщина упрочненного слоя при дорновании регулируется натягом, т. е. разностью диаметров дорна D и отверстия d заготовки.

Методы накатывания, выглаживания и деформирующего протягивания относятся к методам *статического поверхностного деформирования*. Характерным признаком этих методов является стабильность формы и размеров очага деформации (ОД) в стационарной фазе процесса.

Наряду с этими методами в машиностроении существует большое число методов поверхностного пластического деформирования, основанных на динамическом (ударном) воздействии инструмента на поверхность детали (рис. 10). В этих процессах инструмент внедряется в поверхностный слой детали перпендикулярно профилю поверхности или под некоторым углом к ней. Многочисленные удары, наносимые инструментом по детали по заданной программе или хаотично, оставляют на ней большое число локальных пластических отпечатков, которые в результате покрывают (с перекрытием или без него) всю поверхность. Размеры очага деформации зависят от материала детали, размеров и формы инструмента и от энергии удара по поверхности.

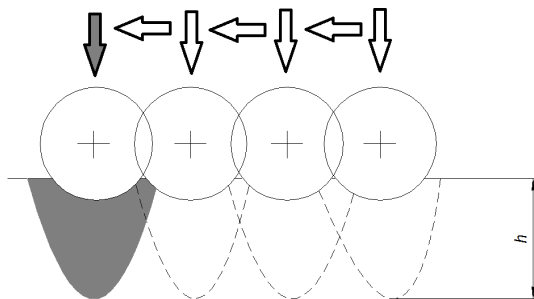


Рис. 10. Схема обработки поверхностным пластическим деформированием при ударном воздействии инструмента

К методам *ударного поверхностного пластического деформирования* относятся чеканка, обработка дробью, виброударная, ультразвуковая, центробежно-ударная обработка и др.

При *чеканке* наносят удары ударниками с бойками по обрабатываемой поверхности при помощи механических, пневматических или электромеханических специальных приспособлений. После чеканки твердость поверхности возрастает на 30–50 %, глубина упрочнения – до 30 мм. Чеканка эффективна для обработки деталей машин, таких как зубчатые колеса, шлицевые валы из различных материалов. Хорошо упрочняются чеканкой сварные швы.

Дробеструйная обработка (наклеп) осуществляется за счет кинетической энергии потока чугунной, стальной или другой дроби, который направляется, например, роторным дробеметом (рис. 11).

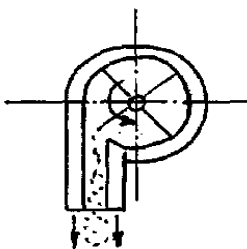


Рис. 11. Дробеструйная обработка детали

Центробежно-шариковая обработка осуществляется за счет кинетической энергии стальных шариков (роликов), расположенных на периферии вращения диска (рис. 12).

При вращении диска под действием центробежной силы шарики отбрасываются к периферии обода, взаимодействуют с обрабатываемой поверхностью и отбрасываются внутрь гнезда.

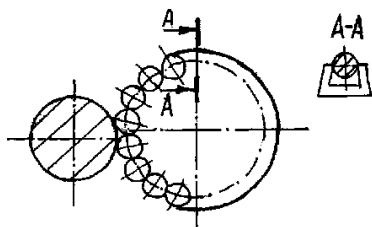


Рис. 12. Центробежно-шариковая обработка

Итак, поверхностное пластическое деформирование:

- повышает плотность дислокаций в упрочненном слое;
- измельчает исходную структуру;
- повышает твердость поверхности;
- уменьшает величину шероховатости;
- повышает износостойкость деталей;
- увеличивает сопротивление схватыванию поверхностей;
- увеличивает предел выносливости.

Тесты для закрепления материала

1. Чем объясняется упрочнение металлов и сплавов при поверхностной деформации?

- а) возрастанием на несколько порядков плотности дислокаций
- б) уменьшением на несколько порядков плотности дислокаций
- в) увеличением размеров зерен
- г) уменьшением размеров зерен
- д) сопутствующей поверхностной деформации термообработкой

2. В поверхностном слое детали выделяют зоны

- а) адсорбированных из окружающей среды молекул и атомов органических и неорганических веществ
- б) продуктов химического взаимодействия металла с окружающей средой
- в) граничную зону

- г) с измененными параметрами по сравнению с основным металлом
- д) модифицированную

3. Поверхностное деформирование позволяет

- а) повысить плотность дислокаций в упрочненном слое
- б) измельчить исходную структуру
- в) уменьшить величину шероховатости
- г) повысить износостойкость детали
- д) все вышеперечисленное

4. Факторы, обуславливающие микрорельеф поверхности детали при алмазном выглаживании

- а) величина исходной шероховатости
- б) глубина внедрения алмаза
- в) температура среды, в которой производят обработку
- г) форма и размеры алмаза
- д) структура алмаза

5. Для чего применяют обработку дорнованием?

- а) для обработки отверстий
- б) для обработки таких деталей, как вал
- в) для получения на поверхности мелких шлицев
- г) для нарезки зубьев шестерен
- д) для повышения точности отверстий

3. УПРОЧНЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ НАПЛАВКОЙ

Применение наплавки рабочих поверхностей позволяет повысить их долговечность и износостойкость путем нанесения металла соответствующего химического состава и физико-механических свойств.

Сущность процесса наплавки состоит в том, что присадочный металл расплавляется и из источников нагрева переносится на наплавляемую поверхность. При этом расплавляется металл поверхностного слоя основного металла и вместе с расплавленным присадочным металлом образует слой наплавленного металла.

Одним из важных параметров процесса наплавки является глубина проплавления основного металла: чем меньше глубина проплавления, тем меньше основного металла в наплавленном. Химический состав наплавленного металла будет ближе к присадочному. Обычно химический состав присадочного металла и металла наплавки выравнивается во втором-третьем слое.

На глубине проплавления располагается переходная зона от основного металла к наплавленному. Эта зона считается наиболее опасной с точки зрения разрушения металла. Металл переходной зоны охрупчен из-за большой скорости охлаждения металла шва, имеет повышенную склонность к образованию холодных трещин по причине большой неоднородности химического состава металла и, соответственно, большой разности коэффициентов линейного расширения. Отсюда следует: чем больше глубина проплавления, тем больше зона ослабленного участка и тем ниже прочность детали. И наоборот, чем меньше глубина проплавления, тем в меньшей мере теряется прочность детали. Металл наплавки по химическому составу приближается к присадочному, при этом отпадает необходимость в наплавлении второго слоя.

Исходя из изложенного, заключаем: выбор оборудования для наплавки, режимов и технологии должен проводиться из условия обеспечения минимальной глубины проплавления основного металла.

При толщине наплавленного слоя больше 5 мм наплавку желательно вести в два слоя для уменьшения глубины проплавления.

Выбор режимов наплавки зависит от толщины наплавленного слоя.

Выбор наплавочных материалов производится исходя из требований, предъявляемых к металлу трущихся поверхностей в зависимости от вида изнашивания. Например, для условий абразивного изнашивания требуется высокая твердость наплавленного металла, которая обеспечивается использованием наплавочных материалов с повышенным содержанием углерода, хрома, марганца, вольфрама.

Для условий коррозионного изнашивания стойкость достигается легированием металла хромом в количестве больше 12 % (нержавеющие стали).

Выполнение наплавочных работ осуществляется различными способами, основными из которых являются ручная дуговая наплавка, автоматическая дуговая наплавка под флюсом, наплавка в среде углекислого газа, вибродуговая, плазменная и газовая наплавка.

Ручная дуговая наплавка применяется при индивидуальном способе выполнения ремонтных работ.

Для восстановления деталей типа валов, работающих при нормальных условиях, рекомендуют электроды ОЗН 400, обеспечивающие твердость НВ 375—425 без термической обработки.

Наплавка деталей, работающих при коррозионном изнашивании, выполняется электродами ЦН-6М, химический состав наплавленного металла О8×17Н8С6Г или ЦН-5 (24×12).

Для деталей, работающих в условиях абразивного износа, рекомендуются электроды Т-590 (Э-320×25 СЗГР).

Для наплавки могут применяться и сварочные электроды, но механические свойства наплавленного металла низкие.

Автоматическая наплавка под флюсом рекомендуется при большом объеме ремонтных работ.

Сущность процесса наплавки состоит в том, что дуга горит под слоем флюса. Под действием тепла дуги расплавляются электродная проволока, основной металл и часть флюса. Расплавленный металл электрода переносится на основной, образуя слой наплавленного флюса, который надежно защищает жидкий металл от контакта с воздухом.

Наплавка в среде углекислого газа довольно широко применяется для восстановления размеров изношенных деталей.

Сущность процесса состоит в том, что сварочная дуга горит в среде углекислого газа, который предохраняет расплавленный металл от контакта с воздухом.

3.1. Вибродуговая наплавка

Сущность способа вибродуговой наплавки состоит в том, что электродной проволоке при движении в зону дуги придаются дополнительные продольные колебания большой частоты. Такие колебания обеспечивают более высокую стабильность горения дуги и позволяют значительно снизить параметры режима наплавки (силу сварного тока и напряжение) по сравнению с наплавкой в среде углекислого газа. На этом принципе разработаны многие конструкции наплавочных автоматов.

3.2. Плазменная наплавка

Сущность плазменной наплавки состоит в расплавлении присадного металла струей плазмы и перенесении его на основной металл. Плазма представляет собой направленный поток ионизированных частиц газа, имеющих температуру $(10-30) \cdot 10^3$ °С. Получают плазму в специальных устройствах – плазматронах при пропускании газа через столб электрической дуги [2].

Для осуществления процесса наплавки электродную проволоку подают в зону плазменной дуги, металл электрода плавится и переносится на деталь.

Для прекращения процесса наплавки плазматрон отрывают от детали, основная дуга гаснет, но продолжает гореть дежурная дуга.

В качестве наплавленного материала могут использоваться не только порошки металлов, но и неметаллов (керамический порошок). Это позволяет нанести керамику на металлы.

3.3. Газовая наплавка деталей

Газовая наплавка применяется сравнительно редко, в основном при индивидуальном способе выполнения ремонтных работ, из-за трудности механизации процесса. Плавление металла осуществляется газовым пламенем, образующимся при сгорании кислорода в среде ацетилена. Температура пламени в зоне ядра составляет 3100–3200 °С.

Защита расплавленного металла от окисления осуществляется самим газовым пламенем и флюсами. В качестве флюса используют буру или смеси на основе буры и борной кислоты с различными добавками.

В качестве присадочного металла при газовой наплавке используют прутки того же состава, что и основной металл.

Режим наплавки определяется мощностью газовой горелки, т. е. расходом ацетилена. Мощность зависит от толщины наплавляемого слоя.

Газовая наплавка чаще всего применяется для заплавления дефектов на корпусных деталях.

При наплавке на чугунные изделия в качестве наплавочных материалов используют чугунные прутки примерно того же состава. Процесс выполняется науглероженным пламенем, т. е. с большим расходом ацетилена.

При наплавке металла на алюминиевые изделия присадочным материалом служат алюминиевые прутки [1].

Тесты для закрепления материала

1. Выберите верные утверждения.

- а) при наплавке металл поверхностного слоя не расплавляется
- б) чем меньше глубина проплавления, тем меньше основного металла будет в наплавленном
- в) обычно химический состав присадочного металла и металла наплавки выравнивается во втором-третьем слое
- г) для прекращения процесса наплавки плазматрон необходимо опустить в емкость с чистой водой
- д) чем больше глубина проплавления, тем меньше глубина ослабленного участка

2. Металл переходной зоны наиболее опасен, так как стал после наплавки более

- а) твёрдый
- б) хрупкий
- в) пластичный
- г) вязкий
- д) неоднородный по составу

3. Температура пламени в зоне ядра горелки составляет

- а) 800–900 °С
- б) 1100–1200 °С
- в) 1500–1600 °С
- г) 3100–3200 °С
- д) 3800–3900 °С

4. Какие электроды рекомендуют для восстановления деталей типа валов, работающих при нормальных условиях?

- а) ЦН-5
- б) ЦН-6М
- в) Т-590
- г) ОЗН 400
- д) Э-320

5. При какой толщине наплавленного слоя наплавку желательно вести в два слоя для уменьшения глубины проплавления?

- а) более 1 мм
- б) более 2 мм
- в) более 3 мм
- г) более 4 мм
- д) более 5 мм

4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ И УПРОЧНЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ МАШИН МЕТОДАМИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ (ГТН)

Положив в основу разделения тип источника теплоты, на практике применяют следующие методы напыления: плазменное, газопламенное, детонационно-газовое; дуговую и высокочастотную металлизацию.

Первые газотермические покрытия были получены в начале XX века М.У. Шоопом, который распылил расплавленный металл струей газа и, направив этот поток на образец-основу, получил на нем слой покрытия. По имени автора этот процесс называли шоопированием, и он был запатентован в Германии, Швейцарии, Франции и Англии. Конструкция первого газопламенного проволочного металлизатора Шоопа относится к 1912 году, а первого электродугового проволочного металлизатора – к 1918 году.

В отечественной промышленности газопламенную металлизацию стали применять с конца 20-х годов прошлого века. В конце 30-х годов она была успешно заменена электродуговой металлизацией. Аппаратуру для нее создали Н.В. Катц и Е.М. Линник.

Газотермическое напыление покрытий в мировой практике начало активно развиваться в конце 1950-х годов. Этому способствовало создание надежной техники генерирования низкотемпературной плазмы, детонационно-газовых взрывных устройств, совершенствование дуговых разрядных процессов.

В разработку теории, технологии и оборудования газотермического напыления включились многие научные коллективы Академии наук СССР, технических высших учебных заведений, отраслевых институтов и производственных предприятий. Аналогичными темпами развивались работы в ведущих зарубежных странах.

4.1. Классификация методов ГТН

В методах и технологии газотермического напыления много общего. Схема процесса газотермического напыления показана на рис. 13.

Распыляемый материал в виде порошка, проволоки (шнуров) или стержней подается в зону нагрева. Различают радиальную и осе-

вую подачу материала. Нагретые частицы распыляют газом, основное назначение которого – ускорение напыляемых частиц в осевом направлении, но наряду с этим он может выполнять и другие функции. При подаче в зону нагрева проволоки или стержней распыляющий газ диспергирует расплавленный материал, в ряде методов напыления он выполняет и функцию нагрева [1].

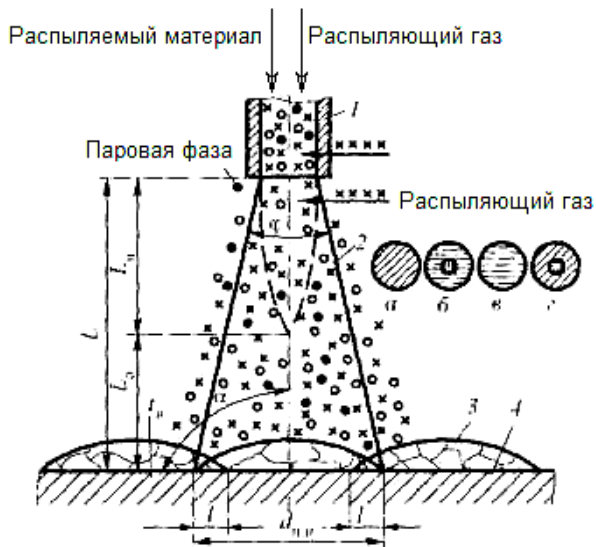


Рис. 13. Схема процесса газотермического напыления покрытий:
 φ – угол расхождения потока; α – угол встречи потока с поверхностью напыления; $d_{п.н}$ – диаметр пятна напыления; t_n – температура напыляемого изделия; l – перекрытие проходов; L – дистанция напыления; L_n – начальный участок; L_o – основной участок струи; 1 – сопловая часть генератора частиц; 2 – двухфазная струя; 3 – покрытие; 4 – элемент поверхности напыления

Нагрев частиц, их распыление и ускорение газовым потоком предопределили название процесса – газотермическое напыление. Частицы, поступающие на поверхность формирования покрытия, должны обеспечивать образование прочных межатомных связей в процессе контактирования, для чего необходимы их нагрев и соответствующая скорость. Известно, что температура частиц обуславливает термическую активацию в области контакта; скорость

частиц при ударе о поверхность создает условия для механической активации поверхностного контакта. Необходимо учитывать, что при высоких скоростях частиц в момент их контактирования часть кинетической энергии преобразуется в тепловую, что также способствует развитию термической активации.

Разработанные методы газотермического напыления позволяют в достаточных пределах регулировать температуры и скорости частиц, поступающих на поверхность формирования покрытия.

Методы газотермического напыления классифицируют по видам энергии, источника теплоты, распыляемого материала, защиты, по степени механизации и автоматизации, по периодичности потока частиц.

По виду энергии различают методы с использованием электрической энергии (газоэлектрические методы) и методы, в которых тепловая энергия образуется за счет сгорания горючих газов (газопламенные методы).

Для нагрева распыляемого материала используют следующие *виды источника теплоты*: дугу, плазму, высокочастотные разряды и газовое пламя. Соответственно этому методы напыления называют: электродуговая металлизация, плазменное напыление, высокочастотная металлизация, газопламенное напыление, детонационно-газовое напыление. Первые три метода относятся к газоэлектрическим, последние — к газопламенным.

По виду распыляемого материала применяют порошковые, проволоочные (стержневые) и комбинированные способы напыления. При комбинированных способах используется порошковая проволока.

Известны следующие методы напыления *по виду защиты*: без защиты процесса, с местной защитой и с общей защитой в герметичных камерах. При общей защите различают ведение процесса при нормальном (атмосферном) давлении, повышенном и при разрежении (в низком вакууме).

Степень механизации и автоматизации процесса. При ручных способах напыления механизирована только подача распыляемого материала. В механизированных способах предусмотрено также перемещение распылителя относительно напыляемого изделия. Часто используют движение напыляемых изделий относительно непод-

вижного распылителя. Уровень автоматизации процессов напыления зависит от конструкции установки, в простейших вариантах автоматизация отсутствует, а в сложных комплексах возможна полная автоматизация процесса.

Периодичность потока. Большинство методов напыления осуществляются непрерывным потоком частиц. Для некоторых методов возможно только циклическое ведение процесса. Покрытие формируется в импульсном режиме напыления, чередуемого с паузами.

Газотермические методы напыления широко используются для нанесения покрытий различного назначения. К основным достоинствам методов газотермического напыления относят высокую производительность процесса при удовлетворительном качестве покрытий [4].

4.2. Газопламенное напыление. Физические основы. Особенности технологии

Сущность процесса заключается в переносе защитного материала (проволока или порошки) (табл. 4.1) на защищаемую поверхность в струе газового пламени с помощью транспортирующего газа.

Таблица 4.1

Химический состав порошков защитных покрытий

Марка	Массовая доля, %								HRC (HRB)
	Cr	B	Si	Fe	C	Ni	Cu	др.	
ПЖ-РВ2		–		осн.		–	–	<1 Al, Si, Mg	
ПГ-С27	25–28	–	1–2	осн.	3,3– 4,5	1,5– 2	–	Mo 0,08– 0,15	54,2
ПС-14-80	49	0,04– 0,2	до 2,6	осн.	5,2– 7,1	0,3– 1	0,2– 0,6	Mn 0,3	–
ПР-Н70 X17C4P4	15–17	2,3–3	2,7– 3,7	до 5	0,6– 0,9	осн.	–	–	40–45
ПГ-СР3	13,5– 16,5	2,0– 2,8	2,5– 3,5	5,0	0,4– 0,7	осн.	–	–	44–48
ПГ-СР4	15–18	2,8– 3,8	3,0– 4,5	5,0	0,6– 1,0	осн.	–	–	52–58

Марка	Массовая доля, %								HRC (HRB)
	Cr	B	Si	Fe	C	Ni	Cu	др.	
ПГ-10Н-01	17,0	3,5	4,3	5,0	0,8	осн.	—	—	—
ПГ-19М-01				4,0			осн.	Al 9,5	65–72 HB
Окись алюминия	—	—	—	—	—	—		Al осн.	—

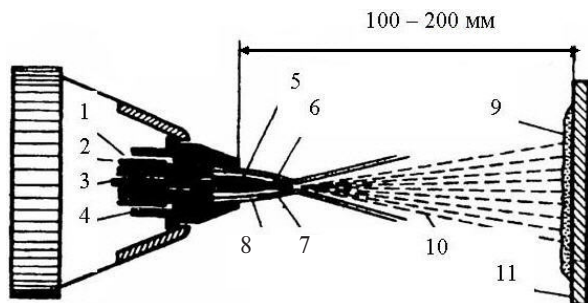


Рис. 14. Газопламенное напыление проволокой:

1 – сжатый воздух; 2 – ацетилен-кислородная или пропан-кислородная смесь; 3 – проволока; 4 – насадок; 5 – ядро ацетилен-кислородного пламени; 6 – оплавляющий конец проволоки; 7 – факел пламени; 8 – воздушный поток; 9 – покрытие; 10 – поток частиц напыляемого материала; 11 – основной материал

При напылении порошком последний поступает в горелку сверху из бункера через отверстие, разгоняется потоком транспортирующего газа (смесь кислорода с горючим газом) и на выходе из сопла попадает в пламя, где происходит его нагрев. Увлекаемые струёй горячего газа частицы порошка попадают на напыляемую поверхность. В порошковых горелках, как и в проволочных, подача напыляемого материала в пламя и разгон образующихся расплавленных частиц могут осуществляться струёй сжатого воздуха.

При движении напыляемых частиц в факеле они непрерывно нагреваются. Но так как при напылении проволокой с использованием струи сжатого воздуха происходит поступление большого

количества кислорода в пламя, последнее в большей своей части имеет окислительные свойства.

При газопламенном способе напыление осуществляется в основном теми материалами, температура плавления которых ниже температуры пламени. После напыления иногда проводят оплавление покрытия, которому, в частности, подвергают покрытия, напыленные самофлюсующимися сплавами на никелевой и кобальтовой основе с добавлением в них бора и кремния. Оплавление обеспечивает получение плотного покрытия, практически без пор.

Недостатки: невысокая производительность, низкий КПД нагрева порошковых частиц, наличие в струе активных газов.

Технология газопламенного напыления довольно проста, а стоимость оборудования и затраты на эксплуатацию низкие. В связи с этим данный способ нашёл наиболее широкое применение в практике.

Производителями порошковых материалов являются Комбинат тугоплавких сплавов (г. Чирчик), НПО «Тулачермет», Комбинат порошковых материалов (г. Торез). Производители установок – Барнаульский аппаратурно-механический завод, ИЭС им. Патона (УГПМ-3).

Существует аппаратура «Кедр», отличающаяся от УГПМ-3 наличием блока, позволяющего автоматически наносить неметаллические и металлические покрытия в механизированном и автоматизированном режимах [4].

Особенности технологии газопламенного напыления:

- 1) поверхность защищаемого материала обычно подвергается дробеструйной или пескоструйной обработке, а также травлению химическими растворами;
- 2) перерыв между очисткой поверхности от окислов и грязи, как правило, не должен превышать 2–3 часов;
- 3) угол между газовой напылительной струей и защищаемой поверхностью не должен отклоняться от 90°. При этом коэффициент использования материала обычно составляет 50–70 %.

Особенности структуры напыленного слоя:

- 1) создается характерный волнистый рельеф во внутреннем строении;

- 2) покрытия, как правило, обладают пористостью не менее 10 %;
- 3) прочность сцепления газопламенного напыления часто не превышает 200 МПа.

4.3. Дуговая металлизация

Металлизация — процесс нанесения покрытий толщиной в десятки доли миллиметра посредством электродугового либо высокочастотного нагрева металла.

В отличие от метода плазменного напыления в методе электродуговой металлизации (ЭДМ) столб дуги доведен до минимального размера, а металл проволоки, расплавленный дугой, распыляется потоком газа, направленным вдоль проволоки.

Техника исполнения. Через два канала (рис. 15) в горелки непрерывно подают две проволоки (диаметром 1,5–3,2 мм), между концами которых возбуждается дуга и происходит расплавление проволоки. Расплавленный металл подхватывается струей сжатого воздуха, истекающего из центрального сопла электрометаллизатора, и в мелко расплавленном виде переносится на поверхность основного материала. Распыление и транспортирование расплавляемого металла осуществляются обычно сжатым воздухом, а при напылении коррозионно-стойкую сталью и алюминиевыми сплавами используют азот.

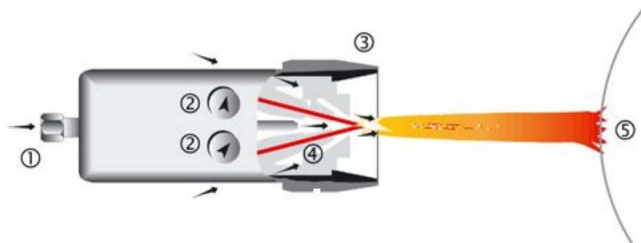


Рис. 15. Схема дугового напыления: 1 — распыляющий газ; 2 — подача проволоки регулируемая; 3 — сопло; 4 — электропроводящая проволока; 5 — деталь

Скорость подачи устанавливают в зависимости от режима горения дуги с целью поддержания определенного зазора между электродами для стабильного горения дуги.

Типовые значения параметров работы ЭДМ: напряжение 24–35 В, ток 75–200 А, производительность 30–300 г/мин, давление сжатого воздуха 5 атм.

При дуговом напылении на постоянном токе процесс протекает стабильно, обеспечивая получение слоя покрытия с мелкозернистой структурой при высокой производительности.

Одним из достоинств этого метода является высокая производительность, достигающая 50 кг/ч. Этот метод обеспечивает также максимальные значения энергетических КПД распыления и напыления. Благодаря большим значениям энтальпии напыляемых частиц могут быть получены качественные покрытия с достаточными адгезионными, когезионными свойствами и низкой пористостью.

К недостаткам следует отнести опасность перегрева и окисления напыляемого материала при малых скоростях подачи расплавленной проволоки. Поэтому напыленный металл часто насыщен кислородом и азотом, а также содержит значительное количество оксидов, например, при напылении углеродистой стали (0,14 % углерода) в покрытии содержится 10,5 % окислов и 1,5 % нитридов.

Кроме того, большое количество теплоты приводит к значительному выгоранию легирующих элементов, входящих в напыляемый сплав, т. е. наблюдается изменение химического состава покрытия.

Использование для напыления только проволоки ограничивает возможности метода. Кроме того, гигиеническая характеристика воздуха рабочей зоны при дуговой металлизации порошковой проволокой определяется химическим составом твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА) и производительностью общеобменной вентиляции. Загрязнение воздуха металлической пылью ТССА сравнительно велико, что определяет необходимость оснащения оборудования системой его очистки.

4.4. Газоплазменное напыление. Физические основы. Особенности технологии

Этот метод относится к газотермическим методам, действие которых основано на полном или частичном нагреве материала покрытия до состояния плавления и распылении его газовой струей.

Напыляемый материал может быть в виде проволоки или порошка. Распыляемые частицы материала ударяются в подложку и расплющиваются, образуя тонкие чешуйки, закрепляющиеся на поверхностном шероховатом слое путем механического и физико-механического взаимодействия с материалом основы. В результате взаимодействия отдельных чешуек образуется своеобразная структура напыляемого покрытия. Чем больше скорость соударения частиц, тем выше прочность наносимого покрытия.

Процесс плазменного напыления происходит в два этапа:

- 1) полет и распыление частиц напыляемого материала;
- 2) удар об обрабатываемую поверхность, соединение частиц с нею и между собой.

Образование покрытия происходит вследствие соударения частиц с поверхностью обрабатываемой детали, их сильного деформирования, расплющивания и разбрызгивания. В результате получаемое покрытие состоит как бы из чешуек напыляемого материала, соединенных между собой по контактной поверхности участками сваривания, поэтому прочность и плотность покрытия ниже прочности и плотности исходного материала.

Для улучшения физико-механических свойств напыленного слоя и улучшения адгезии к подложке применяют дополнительную операцию оплавления. Сущность ее в следующем. Напыленный слой нагревают до температуры, близкой к его плавлению. В результате нагрева между напыленным слоем и основным металлом протекает диффузионный процесс, и при остывании образуется плотное покрытие. Поры, остающиеся после напыления, заполняются расплавленной частью напыленного материала. После остывания получается равномерный тонкий без пор однородный слой.

При плазменном напылении в качестве плазмообразующих газов используют аргон, неон, азот, водород, гелий, аммиак, природный газ и их смеси. Порошок вводится в плазменную струю.

Плазменное поверхностное упрочнение находит широкое применение как в условиях мелкосерийного и единичного (в том числе ремонтного), так и крупносерийного и массового производства. Сущность его заключается в термических фазовых и структурных превращениях, происходящих при быстром концентрированном

нагреве рабочей поверхности детали плазменной струей (дугой) и теплоотводе в материал детали [2].

Особенности технологии. Для осуществления различных видов плазменной обработки материалов (резки, сварки, напыления, поверхностного упрочнения, легирования) используются установки, которые включают источник питания с аппаратурой управления; механизмы, обеспечивающие равномерное перемещение плазматрона над обрабатываемой поверхностью, и плазматрон.

Установка для микроплазменной обработки МПУ-4 (табл. 4.2) обеспечивает надежную работу в четырех режимах горения дуги:
 А – непрерывный режим тока дуги прямой полярности;
 В – импульсный режим тока дуги прямой направленности;
 С – импульсный режим тока прямой и обратной направленности;
 D – непрерывный режим тока дуги обратной полярности.

Таблица 4.2

Технические характеристики установки МПУ-4

Напряжение питающей сети, В	220–380
Количество фаз	3
Частота питающей сети, Гц	50
Диапазон токов дуги, А:	
прямой полярности	3–30
обратной полярности	1,5–15
Напряжение холостого хода, В	60–80
Длительность импульса тока прямой и обратной полярности, а также длительность паузы, с	0,02–0,5
Ток дежурной дуги, А	3–6
Напряжение холостого хода дежурной дуги, В	80 ± 10 %
Длина дуги, мм	3–6
Расход плазмообразующего газа, л/мин	0,2–0,5
Потребляемая мощность, кВт	3,5
Масса, кг	100

Для генерирования плазменного источника нагрева широко используются плазматроны с открытой дугой (рис. 16, а), или прямого действия (положительный заряд подается на упрочняемую деталь);

плазматроны с замкнутой дугой-струей (рис. 16, б), или косвенного действия (отрицательный и положительный заряды подаются на детали плазматрона – соответственно катод и анод). Плазматрон является основным элементом энергетической части установок для плазменного упрочнения деталей и представляет собой устройство, генерирующее стабилизированный в пространстве поток дуговой плазмы с температурой до нескольких тысяч градусов.

К плазматронам предъявляются следующие требования:

- достаточная мощность;
- высокая энергетическая эффективность;
- стабильность параметров плазменного потока;
- большая длительность непрерывной работы;
- надежность конструкции;
- простота обслуживания;
- возможность использования различных плазмообразующих газов.

Мощность плазматрона зависит от вида электроплазменного процесса, может меняться от единицы киловатт до нескольких сотен мегаватт. Для напыления и плазменного упрочнения используются дуговые плазматроны мощностью до 100 кВт.

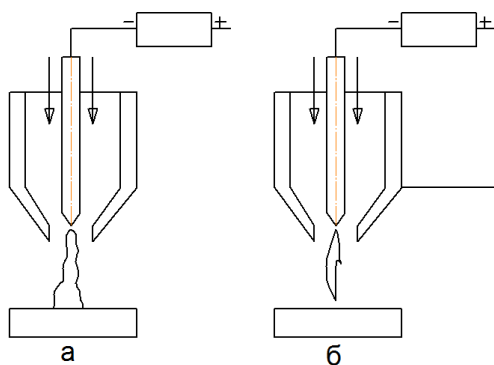


Рис. 16. Схемы плазматронов: *а* – с открытой дугой;
б – с замкнутой дугой-струей

Эффективность ведения технологического процесса зависит от стабильности параметров плазменного потока. Вначале плазматроны могут создавать значительные пульсации параметров плазмен-

ного потока, что приводит к неравномерному вводу тепла в упрочненное изделие и, как следствие, неравномерному распределению твердости по длине и ширине упрочненной зоны.

Дуговые плазматроны, предназначенные для плазменного поверхностного упрочнения, могут работать 200 часов и более без смены электродов.

Надежность конструкции плазматрона определяется многими факторами: простотой его конструкции, надежностью сборки и разборки, удобством монтажа и т. д.

Высокая энергетическая эффективность плазматронов — это возможность эффективного преобразования электрической энергии в тепловую, получение максимального КПД технологического процесса.

Под простотой оборудования следует понимать простоту крепления плазматрона в технологической зоне, сборки и разборки, точность возбуждения электрического разряда без ввода дополнительных устройств в область разрядного канала.

Процесс эрозии электродов в дуговых плазматронах ограничивается применением разнообразных плазмообразующих средств.

Плазматроны классифицируются по ряду признаков.

По назначению. Плазматроны для поверхностного упрочнения бывают машинные и ручные.

По принципу работы. Плазматроны могут быть с внешней, или вынесенной дугой (плазматроны прямого действия), и с внутренней дугой (плазматроны поверхностного действия). Наиболее широкое применение для упрочнения деталей сложной формы получили плазматроны косвенного действия.

По роду используемого тока. Различают плазматроны постоянного тока и плазматроны переменного тока. Наибольшее распространение получили плазматроны постоянного тока как более простые по своим конструктивным схемам и обладающие высокой эффективностью преобразования электрической энергии в тепловую.

По роду применяемой рабочей среды. Выделяют три типа плазматронов: с нейтральным рабочим газом, с окислительной средой и водой. Из газов, нейтральных по отношению к рабочим электродам, наибольшее применение получили аргон, азот, водород и их смеси.

С точки зрения экономичности процесса целесообразно использовать плазматроны, работающие на воздухе, однако стойкость электродов у таких плазматронов относительно невелика из-за значительной их эрозии.

При всем разнообразии конструкций все плазматроны имеют три основных элемента: электрод (катод), сопло (у плазматронов косвенного действия – анод) и изолятор (промежуточная вставка). Изолятор разделяет электрод и сопло, которые находятся под разными электрическими потенциалами.

Тип и конструкция электродов плазматрона подбираются в зависимости от состава плазмообразующей среды. В качестве материала для электродов, работающих в окислительных средах, используют графит, в нейтральных газах – вольфрам. Конструктивно электроды выполняют двумя способами: в виде прутка, который фиксируется цанговым зажимом, закрепленным в электродном узле плазматрона; в виде медной державки с запрессованным в нее стержнем электрода.

Сопло плазматрона предназначено для формирования геометрических и энергетических параметров дуги. Основные параметры сопла – диаметр и высота канала. Для упрочнения деталей желательнее уменьшать диаметр сопла и увеличивать высоту канала сопла, что благоприятно сказывается на технологических возможностях плазматрона, так как при этом увеличивается скорость упрочнения и глубина упрочненной зоны. Однако значительное уменьшение диаметра сопла приводит к снижению его стойкости, и возникают трудности с зажиганием дуги.

К материалу промежуточных вставок предъявляют следующие требования:

- высокая электрическая прочность, так как возбуждение дуги осуществляется чаще всего с помощью высоковольтного высококачественного разряда;
- высокая механическая прочность, поскольку промежуточные вставки выполняют функции несущих частей конструкции, на которой крепятся остальные узлы плазматрона;
- возможность обработки режущим инструментом;
- термостойкость, так как промежуточные вставки подвержены воздействию теплового и светового излучения дуги;

– герметичность, поскольку через них проходят коммуникации плазмообразующего газа и охлаждения.

Имеются следующие технологические варианты плазменного поверхностного упрочнения деталей:

- упрочнение без оплавления поверхности детали;
- с оплавлением поверхности детали;
- с зазором между упрочненными зернами;
- с перекрытием упрочненных зон;
- химико-термическая плазменная обработка;
- плазменное упрочнение в сочетании с другими способами объемной или поверхностной термической обработки.

Плазменное упрочнение без оплавления поверхности является наиболее распространенным для стальных деталей, так как обеспечивает сохранение качества (величины шероховатости), достигнутого предшествующей механической обработкой.

Упрочнение с оплавлением поверхности стальных и чугуновых деталей применяется, когда необходимо получить особые эксплуатационные свойства. Например, обработка валков черновой группы клетей станов горячей прокатки, к шероховатости рабочей поверхности которых не предъявляются высокие требования. При обработке чугуновых деталей на поверхности образуется отдельный слой с высокой износостойкостью.

Плазменное упрочнение поверхностей деталей без перекрытия зон обработки приводит к получению равномерной твердости на поверхности, а с перекрытием зон обработки – к появлению неравномерной твердости из-за образования зон отпуска в местах перекрытия.

Возможность реализации химико-термической обработки при плазменной обработке определяется родом газа, используемого в качестве плазмообразующего, например азотирование. Здесь в качестве плазмообразующего газа применяется смесь аргона с азотом.

Возможно применение технологии комплексного упрочнения, включающей предварительную или последующую объемную термическую обработку и плазменное упрочнение; закалку в токе высокой частоты (ТВЧ) и плазменную обработку.

4.5. Детонационное напыление. Физические основы. Особенности технологии

Принцип напыления заключается в переносе порошкового материала из ствола газодетонационной пушки к защищаемой поверхности посредством энергии взрыва газовой смеси в стволе газовой пушки (рис. 17).

Разработаны конструкции детонационных установок с внутренним и внешним смесеобразованием. В первом случае роль камеры для образования горючей смеси выполняет ствол; во втором — в ствол подается горючая смесь, подготовленная в смесителе.

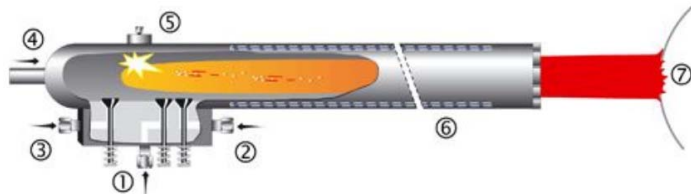


Рис. 17. Схема детонационного напыления: 1 – ацетилен; 2 – кислород; 3 – азот; 4 – напыляемый порошок; 5 – устройство поджига; 6 – выходная труба с водяным охлаждением; 7 – деталь

Детонационная установка с внутренними смесеобразователями (рис. 17) представляет собой водоохлаждаемый ствол длиной 1–1,8 м с внутренним диаметром от 10 до 40 мм. В ствол подается смесь кислорода и ацетилена вместе с порцией порошка. Взрываемая газовая смесь воспламеняется при помощи электрического импульса, и детонационная волна перемещается по стволу, ускоряя и нагревая порошок. Частицы порошка ускоряются до скорости 500–1000 м/с и ударяются в деталь, образуя пятно диаметром, зависящим от диаметра ствола. Затем ствол очищается азотом и процесс повторяется. Частота повторений 4–8 циклов/с.

Порошок в момент столкновения с поверхностью разогревается до температуры 4000 °С. Высокая скорость движения частиц и их разогрев при детонационном напылении обеспечивают получение покрытия высокой плотности и прочности сцепления с основой. При этом температура основного материала остаётся низкой,

исключающей его деформацию или иное физическое изменение, что позволяет использовать этот способ для напыления прецизионных деталей [3].

Особенности процесса

1. Дискретность, т. е. периодичность: 500 и более выстрелов в минуту за счет осциллирующего поджога горючих газов.
2. Скорость истечения струи до 800 м/с.
3. За один взрыв на поверхности создается пленка толщиной до 5 мкм.
4. Процесс напыления сопровождается звуковыми колебаниями до 140 дБ.
5. Процесс напыления выполняется, как правило, в автоматизированном режиме, что обеспечивает высокую стабильность качества покрытия.

Проблема пористости покрытия и прочности его сцепления с основой частично решается заменой метода напыления материалов плазменной струей на метод детонационного напыления. В этом случае при напылении сплава системы Ni-Cr-B-Si типа ПГ-СР4 удается получить покрытие с прочностью сцепления 140 МПа и пористостью менее 2 %. Это позволяет рекомендовать детонационное напыление для использования в качестве альтернативного плазменному методу для создания защитных покрытий в таких отраслях, как энергомашиностроение, судостроение.

Основные технологические параметры

1. Виды газов: пропан, бутан, водород, ацетилен, кислород (горючие); азот (транспортирующий).
2. Скорость истечения струи до 800 м/с.
3. Температура у ствола пушки до 4700 °С.
4. Температура на защищаемой поверхности – не более 200 °С.
5. Расстояние от среза пушки до поверхности 150–200 мм.

Особенности структуры

За счет высоких скоростей полета порошковых материалов на границе сцепления напыляемые частицы имеют плоскую форму (чешуйки). По мере увеличения толщины покрытия этот слой демпфирует удар последующих частиц, что приводит к образованию рельефа мелких глобулей.

Достоинства и недостатки способа

Широкое распространение метода детонационного напыления пока сдерживается малой изученностью теплофизических и технологических характеристик этого процесса, недостаточной отработанностью конструкций установок для напыления различных материалов (в настоящее время наиболее разработан процесс нанесения порошкового покрытия Al_2O_3). Ввиду малой изученности физических явлений взрывного горения материалов в стволе пушек конструкции пушек видоизменяются в зависимости от напыляемого материала. На иных материалах производительность детонационных установок весьма невелика, и это является одним из недостатков данного метода напыления. Значительная себестоимость, взрывоопасность, высокий уровень шума также являются препятствием для более широкого распространения метода детонационного напыления в производственной практике.

Достоинства:

- 1) высокая производительность напыления для Al_2O_3 ;
- 2) более высокая прочность сцепления по сравнению с газопламенным напылением;
- 3) простота управления аппаратурой.

Недостатки:

- 1) возможность нанесения покрытия только на те материалы, в которых не возникает остаточная деформация при действии взрывной волны;
- 2) из-за большого шума (до 140 дБ) оборудование для детонационного напыления устанавливают в камеру с двойными стенами, а наблюдение за процессом осуществляют через смотровое окно. К недостаткам этого способа относится также относительно высокая стоимость оборудования;
- 3) невозможность напыления на большие площади поверхностей. После останова процесса происходит релаксация внутренних напряжений в поверхности и покрытия и создание условий для последующего отслоения следующих порций покрытий.

Области применения:

- 1) судостроение (напыление антикоррозионных покрытий);

- 2) область специального машиностроения. Нанесение исключительно износостойких покрытий для деталей кратковременного использования;
- 3) энергомашиностроение (для деталей с рабочей температурой не выше 200 °С).

Тесты для закрепления материала

1. Сколько существует видов газопламенного напыления?

- а) один
- б) два
- в) три
- г) пять
- д) семь

2. Какова отличительная особенность детонационного напыления по характеру подачи порошка?

- а) кубический
- б) конический
- в) циклический
- г) ациклический
- д) нигилистический

3. Какие присадочные материалы применяются при дуговом напылении?

- а) алюминий повышенной чистоты
- б) стальная проволока
- в) стальные пруты
- г) электродные сварочные и износостойкие наплавочные проволоки и проволоки из цветных металлов
- д) электродные сварочные и износостойкие наплавочные проволоки

4. Перечислите выгодные отличия высокочастотного напыления от дугового.

- а) ниже цена оборудования
- б) выше производительность процесса напыления
- в) ниже денежные затраты на материалы для напыления

- г) меньшее количество операторов установки
- д) уменьшение выгорания элементов, повышение плотности покрытий

5. Какие требования предъявляются к плазматронам?

- а) достаточная мощность
- б) высокая энергетическая эффективность
- в) стабильность параметров плазменного потока
- г) возможность охлаждения недистиллированной водой
- д) надежность конструкции

5. ВАКУУМНОЕ КОНДЕНСАЦИОННОЕ НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ. КЛАССИФИКАЦИЯ ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ВАКУУМНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ. ДОСТОИНСТВА ВАКУУМНЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

Одним из основных направлений решения проблемы повышения эксплуатационных характеристик материалов и изделий является усовершенствование уже имеющихся и создание новых высокоэффективных вакуумных методов нанесения качественных покрытий самого различного назначения (износостойких, коррозионно-стойких, жаропрочных и др.). Основные требования, предъявляемые к покрытию и методу его нанесения, это высокая прочность сцепления с основой, высокая плотность и заданный состав, возможность осаждения покрытий равномерной толщины, экономичность и технологичность процесса.

Достоинствами вакуумных методов нанесения покрытий являются возможность кристаллизации вещества в широком диапазоне регулируемых скоростей осаждения, отсутствие ограничений в смешивании различных материалов в паровой фазе, возможность вводить в металлическую матрицу высокодисперсные частицы упрочняющей фазы с очень равномерным их распределением по объему матрицы, чего нельзя достичь с помощью порошковой металлургии. При наличии ионизованного потока металлического пара и напуске реактивного газа в вакуумную камеру можно получать в зависимости от парциального давления газа дисперсно-упрочненные или стехиометрического состава покрытия из таких тугоплавких соединений, как нитриды, окислы, карбиды и т. д., в результате протекающих плазмохимических реакций.

В настоящее время в зависимости от конкретно решаемых технологических задач применяются различные вакуумные методы нанесения покрытий термическим испарением, ионным распылением, активированным реакционным испарением, ионным осаждением, электронно-лучевым плазменным напылением, конденсацией с ионной бомбардировкой, ионно-лучевым модифицированием, а также осаждением покрытий из газовой фазы в вакууме.

В табл. 5.1 приведены характерные (ориентировочные) параметры различных процессов нанесения покрытий. Для сравнения приведены параметры термовакuumного процесса нанесения покрытий.

В тех случаях, когда с поверхностью твердого тела взаимодействуют ускоренные ионы, обладающие энергией выше тепловой, будут иметь место различные процессы, которые в значительной мере определяются именно кинетической энергией ускоренных ионов.

При энергии менее 5 эВ ион либо отражается от облучаемой поверхности, либо переходит в термодинамическое равновесие с ней, а затем десорбируется. В этой области энергий состояние провзаимодействовавшего с поверхностью иона описывается с помощью коэффициента прилипания и передачи импульсов.

Важную роль играет потенциальная энергия поверхностных атомов твердого тела (энергия возбуждения атома или иона), так как ее значением определяются электронные переходы, вызывающие эмиссию вторичных электронов или разрыв (восстановление) химических связей, имеющих на поверхности сорбированных примесей.

В том случае, когда энергия ионов превышает энергию связи атомов, возникает такое явление: атомы решетки под действием налетающих ионов перемещаются в новые положения, что приводит к поверхностной миграции атомов (перемешиванию) и поверхностным повреждениям решетки твердого тела.

При энергиях ионов 12–40 эВ (в зависимости от природы облучаемого материала) преобладающим процессом становится выбивание поверхностных атомов мишени, т. е. распыление мишени.

При энергиях ионов выше 100 эВ они начинают внедряться в верхний слой кристаллической решетки мишени, причем структура и ориентация кристаллитов мишени являются важными факторами, определяющими глубину проникновения ионов.

По мере увеличения энергии ионов глубина внедрения также увеличивается, а поверхностные повреждения кристаллической решетки уступают место объемным. Вследствие этого начинается ионная имплантация, и при энергии ионов, превышающей 5 эВ, она становится доминирующим процессом.

Таблица 5.1

Характерные параметры различных процессов нанесения покрытий

Характерные параметры процесса	Методы нанесения покрытий						При мощности плазменных ускорителей	
	термическое нанесение	при мощности ионного (катодного) распыления)	ионно-термическое нанесение	из плазмы разряда с горячим катодом	ионное легирование (имплантация)			
					из плазмы с холодным катодом	ионное насыщение		ионное внедрение
Скорость нанесения покрытий, мкм/мин	0,5–2,0	0,03–2,5	0,5–1,0	0,5–1,0	0,1–0,5	0,1–0,2	0,5–1,0	0,2–2,0
Толщина покрытий или глубина легированного слоя, мкм	2–50	1–10	2–20	2–20	2–20	10–20	0,3–2	2–20
Минимальная температура подложки, °С	250–500	250–400	250–500	250–500	150–400		50–600	250–400
Площадь обрабатываемой поверхности, см	500–1000	50–400 (до 10 ⁵)	50–400	50–400	50–400		10–400	50–400
Мощность установки, кВт	5–75	5–75	5–75	5–70	5–50		5–100	5–40
Напряжение, кВ	0,1	1–5	1	1	1	0,4–2	50–100	1
Процент ионизации	0,1	25	1–20	2–30	50		100	20–95
Энергия прибывающих на подложку частиц, эВ	0,3	10–50	20	20	20–50		5–10 ⁴	5–10 ⁵

5.1. Характерные параметры различных процессов нанесения покрытий

Для различных целей используются ионные пучки соответствующих энергий. Так, для очистки и травления поверхности твердого тела необходимы пучки с энергией ионов от нескольких единиц до нескольких сотен электрон-вольт. Для ионно-плазменного распыления и осаждения пленок, а также для нанесения ионных покрытий и имплантации ионов в растущие пленки необходимы пучки с энергией ионов от десятков до тысяч электрон-вольт.

Для получения качественных покрытий необходимо гибкое управление процессами вакуумного нанесения покрытий посредством создания оптимальных режимов их протекания.

Скорость осаждения покрытия (V_n) определяется следующими формулами:

– для точечного источника распыления (испарения):

$$V_n = V_p S_p \cos \alpha / 4\pi L^2;$$

– для плоского источника:

$$V_n = V_p S \cos \alpha \cdot \cos \theta / \pi L^2,$$

где V_p – скорость распыления (испарения); S – площадь распыления; L – дистанция напыления; α – угол между направлением потока частиц и нормалью к плоскости напыления; θ – угол между направлением потока частиц и нормалью к поверхности распыления.

Из приведенных зависимостей следует, что общими параметрами процесса вакуумного нанесения покрытий являются скорость и площадь распыления, а также направление потока относительно поверхности напыления и дистанция.

Применяются системы ионного нанесения покрытий, в которых генерация наносимого материала в газообразном состоянии осуществляется в результате термического перевода твердого вещества в парообразное. Они получили название ионно-термических (среди них распространены электронно-лучевые системы и системы нанесения покрытий из плазмы с горячим катодом). Другие системы, в которых генерация потока частиц наносимого вещества производится ионным нанесением (распылением), получили название холодных систем (или систем нанесения покрытий из плазмы с холодным катодом).

5.2. Виды оборудования для нанесения покрытий при вакуумной ионно-плазменной обработке материалов

В настоящее время промышленностью выпускаются вакуумные напылительные установки для ионного распыления (МИР-1, МИР-2) (табл. 5.2), реактивного электронно-плазменного напыления, называемого РЭП (ЭПН-3, ЭПН-12) (табл. 5.2), и конденсацией ионной бомбардировкой («Пуск», «Юнион», ВУ-1Б, ВУ-2Б, ИЭТ, ННВ). Основным назначением практически всех установок является упрочнение режущего инструмента. Однако они пригодны и для нанесения покрытий на детали самого широкого назначения. Применяются системы вакуумного нанесения из плазменной фазы.

Таблица 5.2

Характеристики вакуумных ионно-плазменных установок, реализующих методы РЭП (ЭПН-3) и магнетронного распыления (МИР-2)

Показатели	ЭПН-3	МИР-2
Размеры рабочей камеры, мм: диаметр	500	800
длина (высота)	1060	700
объем	0,4	0,35
Предельное давление, Па	$6,65 \cdot 10^{-4}$	$6,65 \cdot 10^{-3}$
Максимальная температура нагрева изделия, °С	800	800
Тип испарителя (распылителя)	электронно-плазменный	магнетрон
Число испарителей (распылителей)	1	2
Напряжение разряда, В	1000	550
Ток разряда, А	5	4–6
Скорость осаждения покрытия, мкм/ч	40–60	8–10
Установленная мощность, кВт	60	20
Габариты установки, мм	5000×3500×2000	3600×2000×2000
Масса установки, т	5,5	2,25

5.3. Основные технологические методы предварительной внекамерной подготовки поверхности перед вакуумной ионно-плазменной обработкой материалов и нанесением покрытий

Качественное нанесение покрытий невозможно без предварительной очистки поверхности инструмента от загрязнений. Даже незначительные следы загрязнений заметно увеличивают операционное время на установке и ухудшают качество и износостойкость напыленного слоя. Поэтому разработка и внедрение оптимального технологического процесса очистки является существенным фактором, позволяющим повысить производительность и качество работ по напылению.

Обычные виды подготовки поверхности, предшествующие нанесению металлических покрытий, подразделяются на механические и химические.

Механическая подготовка (например, ручная и механизированная очистка щетками, полирование и т. п.) применяется для снижения шероховатости поверхности, придания ей блеска.

Химическая подготовка (например, электрохимическое и химическое обезжиривание) обеспечивает удаление жировых и масляных загрязнений, а также коррозированной поверхности металла.

К этим классическим способам удаления загрязнений в настоящее время прибавились способы *ультразвуковой очистки, очистки ионной бомбардировкой и очистки в парах испарения.*

Преимущества ультразвуковой очистки по сравнению с обычными способами следующие:

- более высокая степень очистки поверхности;
- меньшая продолжительность процессов;
- возможность очистки изделий сложного профиля с глубокими и глухими отверстиями малого диаметра.

В качестве моющих сред при ультразвуковой очистке обычно используют *водные растворы щелочей и поверхностно-активных веществ, растворы кислот, органические растворители, эмульсионные составы.* Например:

- *состав А:* тринатрийфосфат – 30 г/л; ОП-7 – 5 г/л; 806 а;

- *состав Б*: кальцинированная сода — 20 г/л; тринатрийфосфат — 30 г/л; ОП-7 — 5 г/л;
- *состав В*: лабомид-101 — 35 г/л.

Для технологического процесса ультразвуковой очистки в качестве *моющей среды* следует применять тринатрийфосфат, кальцинированную соду, ОП-7 или лабомид-101.

Сушка является заключительной и важной операцией технологического процесса очистки. Высокая степень очистки обеспечивается ультразвуковым способом, последний также обеспечивает отсутствие любых, в том числе пассивирующих, пленок на поверхности инструмента перед вакуумным ионно-плазменным напылением. Это определило задачу выбора оптимального режима и способа сушки: электротермический — в сушильном электрическом шкафу или конвективный — в потоке теплого воздуха.

Малое время сушки конвективным способом и, как следствие, быстрое удаление влаги с поверхности эффективно противодействуют окислению в случае своевременного начала ионной очистки.

НИИТавтопромом разработаны полуавтомат для ультразвуковой мойки модели 2865 и технологический процесс очистки инструмента перед напылением.

Технологический процесс, внедренный в инструментальном производстве Нижегородского автозавода, включает следующие операции:

- ультразвуковую очистку;
- первую струйную очистку пассивирующим раствором;
- вторую струйную очистку пассивирующим раствором;
- промывку в дистиллированной воде;
- сушку.

Первые четыре операции осуществляются полуавтоматом модели 2865, а пятая (сушка) — вручную, оператором.

5.4. Технология очистки поверхности в тлеющем разряде при вакуумном ионном распылении

Необходимо сразу же после сушки приступить к ионной очистке инструмента. В случае задержки, а также для целей контроля качества ультразвуковой очистки поверхность инструмента протирается белой тканью (желательно батистом), смоченной в спирте.

Данные по выбору оптимального способа очистки инструмента приведены в табл. 5.3, из которой видны явные преимущества ультразвуковой очистки (как по качеству, так и по производительности).

Ионная очистка осуществляется путем катодного распыления поверхностного слоя обрабатываемого материала ионами плазмы вакуумной дуги, ускоренными до энергии 0,5–3 кэВ в дебаевском слое, примыкающем к подложке. В процессе ионной бомбардировки поверхность подложки подвергается интенсивному ионному травлению, удаляются окислы, загрязнения, сорбированные газы. Одновременно частицы испаряемого материала катода внедряются в подложку и насыщают тонкий поверхностный слой. При этом «залечиваются» поверхностные дефекты и поры.

Распыление представляет собой физический процесс, вызванный передачей атомам подложки кинетической энергии бомбардирующей частицы, достаточной, чтобы «выбить» атом подложки [1].

Коэффициент распыления, характеризующий отношение количества распыленных атомов подложки к числу бомбардирующих частиц, зависит от соотношения масс бомбардирующих и распыляемых атомов, энергии бомбардирующих частиц, угла падения частиц на подложку, строения поверхности подложки и ее предшествующей обработки. Он возрастает по мере увеличения массы и энергии бомбардирующих ионов вплоть до значений, при которых ион проникает настолько глубоко, что воздействие на атомы подложки уже не приводит к их отрыву от поверхности. Наибольший коэффициент распыления достигается при бомбардировке под углом 60–70°. В зависимости от угла падения он может меняться в 2 раза.

С увеличением дозы ионов (плотности ионного тока) коэффициент распыления возрастает, достигая некоторого равновесного значения. Одновременно увеличивается число дефектов и инород-

ных атомов в поверхностном слое подложки, что ослабляет связь между собой ее атомов и облегчает распыление.

При повышении давления остаточных газов скорость распыления снижается, так как часть распыленных атомов в результате столкновения с атомами газа возвращается на подложку. Если подложка состоит из атомов, имеющих различную распыляемость, ионная обработка может привести к образованию «островковой» структуры с характерными конусами из материала с более низким коэффициентом распыления. Если бомбардирующие частицы образуют с атомами соединения, то имеет место химическое распыление, повышающее эффективность физического.

Таблица 5.3

Результаты экспериментов по выбору оптимального способа очистки

Способ очистки	Число очищенных образцов				Время на очистку одного образца, мин	Показатель качества, К	Число образцов, очищенных с неудовл. качеством, %
	Хорошо	Удовлетворительно	Неудовлетворительно	Всего образцов			
Электрохимический	19	20	11	50	10	0,58	22
Ультразвуковой	29	18	3	50	5	0,76	6
Погружением в ванну с механическим возбуждением моющего раствора	16	28	6	50	10	0,50	12

Поскольку распыление приводит к удалению поверхностного слоя, его называют ионной очисткой или ионным травлением. В случае использования газов, взаимодействующих с материалом подложки, процесс называют реактивной плазменной очисткой или травлением.

Ионная обработка существенно изменяет топографию поверхности, увеличивая ее шероховатость. Обычно она зависит от дозы ионов, их энергии, угла падения, а также от кристаллографической структуры и содержания примесей.

Бомбардировка ионами низкой энергии может привести к насыщению поверхности инертными газами, концентрация которых способна достичь нескольких процентов, что при последующем отжиге вызывает появление блистеринга. При нагреве подложки в процессе ионной обработки происходит дегазация материала.

Основная часть энергии ионов переходит в тепловую, вызывая нагрев поверхности подложки. Ее температура определяется массой подложки, термическими свойствами системы, энергией и плотностью бомбардирующих ионов.

Повышение энергии взаимодействия конденсирующихся атомов с подложкой ограничивает их подвижность и тем самым увеличивает число зародышей, что способствует формированию непрерывного монослоя на поверхности подложки. Благодаря этому устраняется пористость в формируемом покрытии. Ионная бомбардировка позволяет удалить загрязняющие слои, которые препятствуют диффузионному взаимодействию покрытия с подложкой [4].

Обычно ионная очистка производится при достижении в рабочей камере давления $p = (1,33-6,65) \cdot 10^3$ Па и подаче отрицательного потенциала на изделие 1,0–1,2 кВ. Сила ионного тока в цепи подложки зависит от силы тока дуги и составляет 1–2 А. Для получения качественного покрытия большое значение имеет соблюдение требуемых режимов ионной очистки. Дело в том, что эффективное распыление подложки зависит от приложенного к ней напряжения, вакуума и материала наносимого покрытия. В области малых энергий ионов преобладает процесс конденсации; с увеличением энергии возрастает роль распыления. При определенных значениях энергии ионов эти процессы уравниваются.

Продолжительность и режим ионной бомбардировки выбирают в зависимости от материала и размеров подложки. Для технологических приложений особое значение имеет тепловой эффект ионной бомбардировки, обусловленный тем, что только 5 % энергии бомбардирующих ионов расходуется на катодное распыление, а остальная часть энергии ионов затрачивается на нагрев подложки. При ионной очистке конструкционных материалов с низкой температурой отпуска необходимо применять минимальную плотность потока мощности на подложку. Снижение мощности возможно уменьше-

нием либо потенциала подложки, либо ионного тока. Уменьшение потенциала подложки снижает эффективность ионной бомбардировки (коэффициент распыления падает), поэтому реальный путь снижения теплового эффекта — в уменьшении средней плотности ионного тока при сохранении приемлемых скоростей распыления. Изменение средней плотности ионного тока возможно путем применения плазмооптических сепарирующих и фокусирующих систем, а также путем периодического (во времени или пространстве) прерывания потока заряженных частиц.

Обычно продолжительность ионной бомбардировки твердосплавного инструмента составляет 3–7 мин при непрерывном режиме. Для быстрорежущих и конструкционных сталей она равна 2–5 мин при циклическом режиме (рекомендуемый цикл: бомбардировка 2–4 с, пауза 3–5 с).

Процесс очистки ионной бомбардировкой, обеспечивая получение высокой адгезии покрытия к подложке, приводит к повышению температуры подложки, что, в свою очередь, является важным фактором в получении качественных покрытий. Бомбардировка ионами в процессе осаждения приводит в начальный момент к появлению псевдодиффузионной зоны, обеспечивающей хорошее сцепление, а в дальнейшем — к изменению структуры покрытия. С возрастанием интенсивности ионной бомбардировки уменьшается величина зерна покрытий и преимущественная ориентация изменяется.

НИИТавтопромом разработан метод очистки в парах испарителя. При этом методе вначале производят очистку в жидком трихлорэтилене, затем в его парах, которые получают в испарителе. Детали подвергают также регенерации. В качестве оборудования применяют моечный агрегатированный комплекс (МАК). Вместимость ванн — 80 л, загрузка — 20 кг, $t = 60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность очистки 15–20 мин.

Разработана модульная линия очистки. Состоит она из четырех модулей: первый обеспечивает очистку в моечных средствах; второй — ополаскивание; третий — сушку горячим воздухом; четвертый — ополаскивание в органических растворителях (сначала в жидком, затем в его парах).

Очистка в парах дает гарантию окончательной очистки. Применяется замкнутый цикл. Выбросов в атмосферу нет, т. е. экологически надежный метод.

5.5. Нанесение покрытий в вакууме термическим испарением. Характеристики основных схем вакуумного испарения с использованием ВЧ индукционного нагрева, электронно-лучевого и резистивного нагрева.

Ионно-термические системы нанесения покрытий: ионно-кластерный метод

Покрытия в вакууме получают конденсацией напыляемого материала на поверхности изделия. Для этого материал покрытия испаряют. Особенность процесса в том, что покрытие образуется из атомов или ионов или тех и других частиц одновременно. Поэтому для получения покрытий сложного состава из атомов различных элементов испарение проводят одновременно из нескольких источников, а паровые потоки смешивают. Поскольку потоки пара способны смешиваться в любой пропорции, покрытие может состоять из любых компонентов независимо от их взаимной растворимости в твердом или жидком состоянии. Конденсацией получают покрытия из различных сочетаний металлов между собой, металлов с оксидами, карбидами, нитридами, другими химическими соединениями, также наносят покрытия из стехиометрических соединений. Изменяя во времени производительность и интенсивность потоков пара, регулируют структуру покрытия, получая микрослойные, многофазные, микропористые дисперсно-упрочненные и другие виды покрытий.

Образование покрытия конденсацией определяется последовательным течением ряда сложных физико-химических процессов:

- 1) испарением исходного материала покрытия;
- 2) направленным массопереносом в виде потока атомов или ионов материала покрытия на поверхность основы;
- 3) соударением потока с поверхностью и последующей абсорбцией или десорбцией атомов или ионов на ней;
- 4) поверхностной диффузией атомов к местам предпочтительного образования зародышей покрытия;

- 5) миграцией и коалесценцией зародышей и ростом зародышей-островков до срастания;
- 6) срастанием островков в сплошную пленку;
- 7) ростом сплошной пленки и образованием покрытия необходимой толщины.

Распыление материала покрытий осуществляется посредством его термического испарения. Наиболее высокая эффективность испарения достигается при нагреве материала выше температуры его плавления. Однако возможно образование потока с достаточной для напыления концентрацией частиц и испарение твердого материала (хром и др.).

Для нагрева распыляемого материала при термическом напылении применяют различные источники теплоты: резистивные, электронный и лазерный луч, индукционные. В соответствии с этим различают способы напыления покрытий термическим испарением. Для любого способа напыления необходим испаритель. Его назначение — удерживать расплавленный материал при температуре, достаточной для получения требуемого давления паров (1–100 Па). Для большинства материалов, представляющих практический интерес, эти температуры превышают 1000–2000 °С.

Наиболее чистый поток пара обеспечивают локальные способы нагрева и удержания расплавленного материала. При других способах нагрева неизбежно контактирование расплавленного материала либо с материалом тигля, либо с материалом нагревателя — прямой резистивный нагрев. При «контактном» нагреве необходимо обеспечивать минимальную степень взаимодействия расплавленного материала с тиглем или нагревателем. Кроме того, материал тиглей и нагревателей следует выбирать с незначительной упругостью паров с высокой стабильностью состава. При соблюдении названных требований удастся избежать существенного загрязнения покрытий примесными частицами.

Наиболее значимый показатель эффективности процесса — скорость испарения распыляемого материала. В общем случае все материалы способны к испарению при температуре выше абсолютного нуля. Условно принято считать температуру испарения такой, при которой давление насыщенных паров составляет 1,33 Па. Давле-

ние насыщенных паров (P_0) как известно, определяется уравнением Клаузиуса – Клапейрона.

Большое влияние на скорость испарения, эффективный КПД, состав потока частиц и качество покрытий оказывает конструкция испарителя. Прежде всего испаритель должен обеспечивать минимальные тепловые потери от испаряемого материала.

Общим параметром режима работы испарителя является электрическая мощность, подводимая к источнику теплоты. С мощностью источника теплоты, распределением ее по поверхности нагрева связаны температура испаряемого материала и поверхность испарения. Эти показатели в наибольшей мере ответственны за производительность процесса. В практике напыления реализуются мощности источника электропитания от 0,5 до 200 кВт.

Давление насыщенных паров и скорость испарения при выбранном материале зависят от температуры поверхности испарения. Регулированием мощности источника теплоты доводят температуру испаряемого материала до значения, при котором $P_0 > 1,33$ Па. С увеличением температуры испаряемого материала давление насыщенных паров резко возрастает. В табл. 5.4 приведены рекомендуемые температуры испарения различных материалов для достижения давления насыщенных паров, равного 1,33 Па.

Таблица 5.4

Рекомендуемые температуры испарения различных материалов

Материал	$t_{\text{и}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	Материал	$t_{\text{и}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$
Кадмий	264	320	767	Платина	2100	1760	4410
Свинец	715	327	1744	Молибден	2530	2622	4804
Серебро	1030	960	2212	Вольфрам	3230	3345	5930
Алюминий	1220	660	2595	Хлористый натрий	670	800,8	1465
Медь	1260	1083	2370	Хлористый магний	1130	1263	2270
Золото	1400	1063	2530	Диоксид кремния	1250	1993	2250
Хром	1400	1845	2508	Фтористый кальций	1300	1418	2530
Никель	1530	1455	2730	Оксид алюминия	1800	2050	3250
Титан	1750	1672	3260				

Примечание. В табл. 5.4 $t_{\text{и}}$ – температура испарения; $t_{\text{пл}}$ – температура плавления; $t_{\text{кип}}$ – температура кипения.

Большое значение для стабилизации процесса имеют форма и размеры поверхности испарения.

Параметры, характеризующие внешние условия нанесения покрытий и значительно влияющие на этот процесс: давление в камере, дистанция напыления, температура поверхности изделия.

Давление в камере (P_k) выбирают от 10^{-2} Па и ниже. Дистанция напыления выбирается в пределах 150–250 мм. Температура поверхности напыляемых изделий оказывает наибольшее влияние на адгезионную и когезионную прочность покрытий и их структуру. Невысокие температуры (менее 0,3 от температуры плавления распыляемого материала) способствуют формированию на поверхности изделий слабо сцепленных покрытий с низкой когезионной прочностью.

В табл. 5.5 приведены минимальные значения температуры напыляемых изделий для различных сочетаний материалов покрытия и изделия.

Таблица 5.5

Минимальные температуры напыляемых изделий для различных сочетаний материалов изделия и покрытия

Материал покрытия	Минимальная температура поверхности для материала изделия					
	Ti	Cu	Mo	Fe	Nb	Ni
Молибден	650	500	750	350	400	400
Хром	650	450	700	600	—	400
Медь	—	—	400	450	400	350
Никель	—	350	500	350	—	—

Ранее рассмотренные параметры обеспечивают создание потока частиц, характеризующегося следующими показателями: плотность потока 10^{16} – 10^{22} частиц/см² · с; средняя кинетическая энергия $(0,32$ – $0,8) \cdot 10^{-19}$ Дж; степень ионизации 0,01–1,2 % [4].

Высокая плотность потока частиц обеспечивает повышенную производительность процесса. Скорость роста покрытий достигает 1 мкм/мин и выше.

Способы получения паровых потоков

Резистивный нагрев. Нагрев распыляемого материала осуществляют джоулевым теплом. Передача теплоты от резистора к распыляемому материалу происходит или непосредственно, или через стенку тигля.

По конструктивным признакам резистивные испарители разделяются на проволочные, ленточные, лодочные и тигельные. Нагрев и расплавление материала может осуществляться высокочастотным индуктором. При испарении материала образуется поток пара, направленный к поверхности напыляемого изделия. Процесс ведут в жестких герметичных камерах, различных по конструктивному исполнению.

По сравнению с резистивным нагревом **индукционный высокочастотный нагрев** значительно эффективнее.

Электронно-лучевой нагрев получил наибольшее распространение для испарения материала покрытия. Наиболее часто встречающиеся схемы:

- а) с независимыми вакуумными системами рабочей камеры и камеры электронной пушки;
- б) с совмещенной вакуумной системой.

Сущность нагрева заключается в электронной бомбардировке поверхности испаряемого материала покрытия. Кинетическая энергия электронов расходуется в основном на нагрев и испарение материала.

Наиболее значимым параметром процесса при электронно-лучевом напылении покрытий является мощность луча.

Термические испарители (распылители) применяют в установках для напыления покрытий термическим испарением. Широкое разнообразие конструкций испарителей обусловлено многими факторами, которые необходимо учитывать при выборе способа напыления и режимов процесса. В частности, применение того или иного испарителя определяется:

- химической природой испаряемого материала;
- температурой и скоростью испарения;
- постоянством во времени;

- исходной формой испаряемого материала (монолит, порошок, проволока и др.);
- качеством загрузки;
- диаграммой направленности парового потока;
- длительностью процесса напыления и т. д.

Наиболее просты в изготовлении и эксплуатации испарители резистивного типа с прямым нагревом. Их выпускают промышленным способом, и они имеют самые разнообразные формы и размеры.

Широко применяются резистивные испарители с косвенным нагревом распыляемого материала. В таких устройствах отсутствует непосредственный контакт между резистором и испаряемым материалом. Наибольшее распространение получили испарители тигельного типа с наружным резистивным нагревом. К достоинствам таких испарителей следует отнести высокую производительность процесса и стабильность температуры испаряемого материала.

Большой интерес представляют сублимационные испарители с косвенным нагревом. Достоинством таких испарителей является полное отсутствие контактирования испаряемого материала с нагревательными элементами. Сублимационные испарители отличаются невысокой производительностью, пригодны только для ограниченного количества испаряемых материалов. Испарители с ВЧ-индукционным нагревом в основном состоят из тигля и расположенного на наружной поверхности индуктора.

Для расширения возможностей метода наряду с однотигельными испарителями применяют и многотигельные. В этих случаях используют различные схемы индукторов. Наибольшее распространение в практике напыления покрытий получили электронно-лучевые испарители.

В настоящее время в испарителях получили распространение два типа электронно-лучевых пушек:

- аксиальные, формирующие осесимметричный поток электронов;
- плоскочувые, преобразующие первоначальный плоский пучок электронов в цилиндрический.

Установки для вакуумного напыления покрытий термическим испарением. Применяют несколько типов, различающихся между собой

способом нагрева испаряемого материала. Это установки с резистивными, электронно-лучевыми и ВЧ-индукционными испарителями.

Установки с резистивным нагревом получили достаточно широкое применение в практике напыления покрытий различного назначения.

Мощность источников питания резистивных нагревателей составляет до 20 кВт.

Установки электронно-лучевого напыления покрытий представляют собой достаточно сложные и энергоемкие агрегаты, рассчитанные на непрерывную работу в течение 10–15 ч и более. В нашей стране разработан ряд промышленных и экспериментальных установок с электронно-лучевыми испарителями. Из них наибольшее распространение получили установки УЭ-137 и УЭ-175, разработанные в Институте электросварки имени Е.О. Патона (ИЭС). Многогигельный испаритель с линейным расположением источников позволяет напылять композиционные, жаростойкие, теплозащитные и другие покрытия.

Предварительный электронный нагрев изделий осуществляется во вспомогательных камерах, расположенных по обе стороны от рабочей камеры. Предусмотрена автоматическая система контроля и управления технологическим процессом испарения на базе мини-ЭВМ.

Для напыления покрытий электронно-лучевым испарением крупногабаритных тел вращения диаметром до 2,5 м и высотой до 2 м созданы установки типа УТН. Намечались тенденции к оснащению электронно-лучевых испарителей устройствами для ионизации потока пара.

Установки с электронно-лучевыми испарителями получили большое распространение для напыления конструкционных покрытий на различные изделия электронной техники. В частности, широко известны установки УВН-73П-5; УВН-83-1; «Лада-5» и др. В них использованы цилиндрические горизонтальные камеры с держателями напыляемых изделий барабанного типа и вертикальные колпаковые камеры с транспортирующими устройствами карусельного типа.

К ионно-термическим системам нанесения покрытий относятся и системы, реализующие так называемые ионно-кластерный и в меньшей мере — автоэмиссионный методы.

Ионно-кластерный метод заключается в конденсации ионизированного потока многоатомных частиц (кластеров). Испаряемое вещество помещается в разогреваемый тигель, в котором для выхода потока молекулярного пара в вакуум имеется одно или несколько отверстий (сопел) малого диаметра. Кластеры образуются в результате адиабатического расширения пара при его выходе из тигля через сопло. Нагрев тигля производится резистивным методом либо с использованием дуги низкого давления. Число атомов в кластерах составляет 10^2 – 10^3 . Ионизация их осуществляется электронным пучком, эмитируемым нитью накала. Ионизированные кластеры ускоряются электрическим полем по направлению к подложкам. Электрическое поле создается между подложкодержателем и тиглем. Поскольку сечение ионизации кластеров больше, чем атомов, достигается достаточно высокая степень ионизации.

Автоэмиссионный метод нанесения покрытий. Если металлическая поверхность (эмиттер) находится под высоким положительным потенциалом относительно расположенной вблизи нее диафрагмы (экстрагирующего электрода), то под действием электрического поля за счет электростатических сил может возникнуть эмиссия положительно заряженных частиц.

Обычный метод получения пленок термическим испарением можно легко преобразовать в метод автоэмиссионного распыления. Для этого вблизи испарителя, находящегося под высоким положительным потенциалом, располагается заземленный экстрагирующий электрод. Испарителем может служить либо одновитковая или многовитковая спираль, либо тигель, вблизи дна которого располагается вибратор для создания на поверхности расплавленного вещества заостренных выступов.

5.6. Нанесение покрытий ионным распылением (катодное распыление). Основные схемы ионного распыления. Основные достоинства и недостатки, перспективность метода катодного распыления. Диодная схема ионного распыления. Триодная схема ионного распыления

Для нанесения покрытий можно создавать атомные, молекулярные потоки путем ионного распыления материала в твердом состоянии, не доводя его до расплавления. Метод ионного распыления заключается в бомбардировке ионами газоразрядной плазмы мишени из наносимого материала и осаждении распыленных частиц на поверхность изделий. Системы распыления классифицируют по количеству электродов (диодные, триодные, тетродные) (рис. 18), по виду используемого напряжения (постоянное, высокочастотное), по наличию или отсутствию потенциала на подложке (со смещением, без смещения). Явление ионного распыления впервые наблюдалось как разрушение катода в газоразрядных приборах и поэтому было названо катодным распылением. Характерно, что скорости распыления у большинства материалов различаются не более чем на порядок, в то время как скорости их испарения — на несколько порядков.

Механизм распыления состоит в том, что в результате внедрения иона в материал в последнем возникает каскад бинарных упругих столкновений смещенных атомов, в котором происходит обмен энергией и импульсами между атомами. Среднее время развития каскада атомных столкновений составляет $2 \cdot 10^{-13}$ с. Конечным результатом развития каскада становится передача поверхностному атому мишени, изготовленной из материала покрытия, достаточной энергии для преодоления сил связи, что и приводит к распылению. Мишень распыляется в основном по двум механизмам:

- 1) выбивание частицы (атома) происходит в результате прямой передачи импульса от иона поверхностному атому или атомам мишени;
- 2) энергия, выделяющаяся в зоне удара, создает условия, сходные с термическим испарением материала в вакууме.

Число столкновений зависит от расстояния между мишенью и подложкой, обычно рассматривают изменение реального «коэффициента распыления» как функцию произведения Pd , где P — рабочее давление, d — расстояние между мишенью и подложкой.

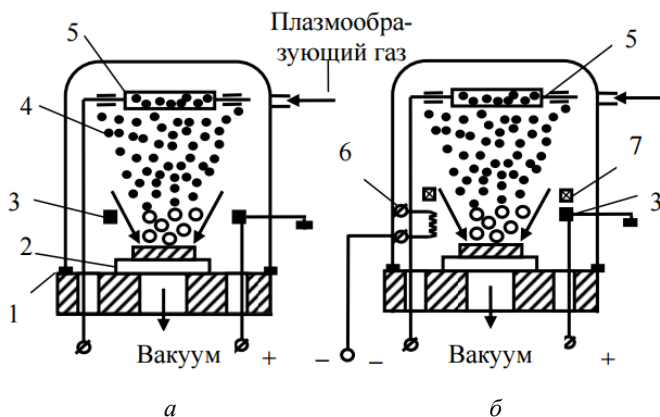


Рис. 18. Диодная (а) и триодная (б) схемы ионного распыления

При $P \cdot d = 13,3 \text{ Па} \cdot \text{см}$ на мишень возвратится до 90 % распыленных атомов.

При распылении платины доля заряженных частиц не превышает 0,01 %, молибдена — 0,1 %, тантала и никеля — 0,8 %.

Поскольку энергия распыленных частиц достигает десятков и сотен электрон-вольт, т. е. в десятки и сотни раз превышает тепловую энергию, частицы прибывают на подложку с высокими скоростями. Для примера можно привести следующие данные по энергиям и скоростям выбитых частиц при бомбардировке мишени ионами Hg^+ с энергией 700–900 эВ:

- для никеля 6,5 км/с (12,7 эВ);
- для вольфрама 3,5 км/с (12 эВ);
- для платины 4 км/с (16 эВ).

Используемые в настоящее время ионные распылительные системы можно разделить на две основные группы:

- 1) плазмоионные, в которых мишень находится в газоразрядной плазме, создаваемой с помощью тлеющего, дугового или высокочастотного разряда, а распыление происходит за счет бомбардировки мишени ионами, извлекаемыми из плазмы;
- 2) с автономными ионными источниками без фокусировки и с фокусировкой ионных пучков, бомбардирующих мишень.

Ионно-плазменные системы классифицируют:

- по количеству электродов (диодные, триодные, тетродные);

- по виду используемого напряжения (постоянное, высокочастотное);
- по наличию или отсутствию потенциала на подложке (со смещением и без смещения).

По конструктивным признакам разрядного устройства различают следующие типы высокочастотных разрядов: емкостный (Е-разряд), индукционный (Н-разряд) и микроволновый (СВЧ).

Перспективными в технике получения покрытий являются многопучковые (многоаппаратурные) ионные источники (например, источник Кауфмана). В этих конструкциях разряд образуется в однородном продольном магнитном поле, внутри цилиндрического анода, создающего электрическое поле, перпендикулярное в общем случае линиям магнитного поля. Система позволяет получать большой суммарный ионный ток и однородную плотность ионов в граничном слое плазмы перед эмиссионным электродом. Основные параметры многоаппаратурного ионного источника:

- сила тока 50–1000 мА (зависит от диаметра пучка);
- плотность ионного тока в пучке 0,5–1,0 мА/см²;
- энергия ионов 0,5–2,0 кэВ.

Воздействие потока высокоэнергетических частиц на подложку перед и во время осаждения материала покрытия оказывает влияние на прочность сцепления покрытия с подложкой, структуру и плотность покрытия, величину внутренних напряжений.

При ионной бомбардировке поверхности подложки происходит ее распыление, образование дефектов в поверхностном слое, нарушение кристаллического строения, изменение морфологии и состава поверхности, поглощение газов, нагрев подложки, образование приповерхностного легированного слоя. Поскольку процесс распыления приводит к удалению поверхностного слоя, то его называют ионной очисткой или ионным травлением.

Диодная схема ионного распыления

В наиболее простом случае (диодная схема) с низковольтной катодкой и полым катодом система распыления состоит из двух электродов, размещенных в вакуумной камере катодного распыления (рис. 18, а). Распыляемая мишень помещается на катоде, а на другом

электроде устанавливается подложка. Рабочий процесс в такой системе происходит при давлении около 1,3 Па, при этом энергия осаждаемых частиц составляет 2–20 эВ, что обеспечивает хорошую адгезию покрытия. Скорость осаждения покрытий равна 10 мкм/ч [4].

Отличительный признак диодной схемы распыления состоит в том, что в процессе распыления катод является источником распыляемого материала и электронов, поддерживающих разряд. В то же время и анод принимает участие в возбуждении разряда, одновременно являясь подложкодержателем. Для образования положительных ионов в разряде обычно используют аргон. Так как процесс распыления происходит при сравнительно большом давлении, ионы инертного газа, как и распыленные атомы, претерпевают множество столкновений между собой и с нейтральными частицами, что вызывает потерю энергии ионов, бомбардирующих катод, и частиц распыленного материала. Это, в свою очередь, приводит к снижению скорости распыления и уменьшению адгезии пленок. Поэтому расстояние между катодом и анодом (с укрепленными на нем подложками) по возможности должно быть минимальным. Для получения оптимальных условий распыления подбирают соответствующее соотношение между тремя величинами: расстоянием между катодом и анодом, приложенным напряжением и давлением газа.

Диодное распыление материалов может осуществляться и в газовой среде, взаимодействующей с распыленными частицами и материалом мишени. Тогда происходит так называемое реакционное распыление, в результате которого получают пленки оксидов, нитридов, карбидов и других химических соединений.

Катодное распыление в разряде постоянного тока позволяет наносить покрытия лишь из электропроводящего материала.

Если материал мишени является диэлектриком, то при постоянном напряжении на электроде мишени распыление быстро прекращается, так как поверхность диэлектрика при ионной бомбардировке приобретает положительный потенциал, после чего отражает практически все положительные ионы. Для того чтобы периодически нейтрализовать положительный заряд, к металлической пластине, расположенной непосредственно за распыляемой диэлектрической мишенью, прикладывают ВЧ-напряжение с частотой 1–20 МГц

(наибольшее распространение для ВЧ-распыления получила частота 13,56 МГц, разрешенная для промышленного применения).

При отрицательной полуволне напряжения на диэлектрической мишени (катоде) происходит обычное катодное распыление. В этот период поверхность мишени заряжается положительными ионами, из-за чего прекращается ионная бомбардировка мишени. При положительной полуволне напряжения происходит бомбардировка мишени электронами, которые нейтрализуют положительный заряд на поверхности мишени, позволяя производить распыление в следующем цикле.

Основные параметры, достигаемые в установках ВЧ-распыления материалов:

- удельная скорость распыления — $2 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$ г/см² · с;
- эффективность процесса распыления (по меди) $6 - 10^7$ г/Дж;
- энергия генерируемых частиц — 10–200 эВ;
- скорость осаждения — 0,3–3,0 нм/с;
- энергия осаждаемых частиц — 0,2–20,0 эВ;
- рабочее давление в камере установки — 0,5–2,0 Па.

Этим методом можно получить покрытие практически из любого материала, в том числе из диэлектриков и пластмасс.

Метод катодного распыления обладает следующими преимуществами: возможность ионной очистки подложки непосредственно перед нанесением покрытия, получение покрытий из многих материалов практически без изменения их состава при распылении, высокий коэффициент использования материала, высокая однородность покрытия по толщине.

Катодное распыление находит широкое применение в технике. Его используют при нанесении специальных покрытий для оптических и электрооптических приборов. В изделиях электронной промышленности для контактов и электродов применяют пленки золота, серебра, платины, тантала. Они отличаются высокой стабильностью электросопротивления. Нитрид тантала и пленки некоторых сплавов используют для конденсаторов. Пленки SiO₂, полученные методом высокочастотного распыления, имеют лучшую стабильность и адгезию, чем полученные любым другим методом. Новым направлением в применении катодного распыления явля-

ется нанесение твердых смазок (например, MoS₂) и износостойких покрытий из хрома, вольфрама, нержавеющей стали и т. п.

Катодное распыление является универсальной системой, позволяющей наносить на поверхности деталей практически любые материалы. Фирма Leybold Heraeus (Германия) в течение 25 лет активно работает в этой области, получая износостойкие и декоративные покрытия в основном из нитрида титана.

Износостойкость покрытий, нанесенных катодным распылением, существенно зависит от твердости подложки, от адгезии к основе и технологии нанесения. Так, долговечность пленки Al₂O₃, нанесенной на алюминиевый сплав, углеродистую сталь, коррозионно-стойкую сталь и спеченный карбид, возрастает при увеличении твердости основы.

Метод катодного распыления особенно перспективен для нанесения покрытий из тугоплавких материалов, которые трудно нанести термическим испарением в вакууме. Несмотря на универсальность метода катодного распыления, основной его недостаток заключается в относительно низкой скорости осаждения покрытий.

Триодная схема ионного распыления

Более совершенной по сравнению с диодной системой катодного распыления является триодная (рис. 18, б), в которой для увеличения количества распыляемых частиц и, следовательно, скорости осаждения покрытия степень ионизации в газовом разряде повышается с помощью потока электронов. Плазма разряда фокусируется магнитным полем и может существовать при достаточно низких давлениях ($\sim 10^{-1}$ Па). В основном применяют продольное магнитное поле, параллельное электрическому полю в темном катодном пространстве, в результате чего возрастает эффективная длина пути электронов и, как следствие, степень ионизации рабочего газа. Деталь размещается против мишени, которая заряжена отрицательно и бомбардируется ионами аргона, распыляющими ее. В результате на поверхности детали осаждается материал мишени. Так, в процессе нанесения покрытий на турбинные лопатки при давлении аргона 10^{-1} Па, потенциале мишени 0,7–1 кВ и плотности тока 3 мА/см² скорость конденсации титана на расстоянии 3 см составляла 20 мм/мин.

Необходимо отметить, что при реакционном нанесении покрытий с применением триодной схемы ионного распыления возникают определенные трудности, так как вспомогательный термокатод взаимодействует с активными газами и может быстро выйти из строя.

5.7. Магнетронный способ нанесения ионно-плазменных покрытий с особыми свойствами. Магнетронная схема ионного распыления. Характеристики технологических процессов: диодной на постоянном токе, ВЧ диодной, магнетронной на постоянном токе и ВЧ магнетронной

Технические характеристики и основные параметры оборудования магнетронных распылительных систем

Магнетронные системы ионного распыления относятся к системам распыления диодного типа, в которых атомы распыляемого материала удаляются с поверхности мишени при ее бомбардировке ионами рабочего газа (обычно Ar), образующимися в плазме аномального тлеющего разряда. Для увеличения скорости распыления необходимо повысить интенсивность ионной бомбардировки мишени, т. е. увеличить плотность ионного тока на поверхности мишени. С этой целью используют магнитное поле (B), силовые линии которого параллельны распыляемой поверхности и перпендикулярны силовым линиям электрического поля (E).

Принцип действия магнетронной распылительной системы следующий. Катод-мишень помещен в скрещенное электрическое (между катодом и анодом) и магнитное поле, создаваемое магнитной системой. Наличие магнитного поля у распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму аномального тлеющего разряда, предотвращая тем самым попадание высокоэнергичных вторичных электронов на подложку и значительно уменьшая тепловой поток на нее. Кроме того, концентрация вторичных электронов вблизи поверхности катода локализует плазму в очень узкой области, позволяя максимально приблизить напыляемую поверхность к мишени. Интенсивно распыляемая поверхность мишени располагается между местами входа и выхода силовых линий (B), геометрия которых определяется формой полюсов магнитной системы.

При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный или нулевой потенциал) возникает неоднородное электрическое поле и возбуждается аномальный тлеющий разряд. Эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки электроны захватываются магнитным полем и оказываются как бы в ловушке, создаваемой, с одной стороны, магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой – поверхностью мишени, отталкивающей электроны. В результате электроны совершают сложное циклоидальное движение у поверхности катода, в процессе которого они претерпевают многочисленные столкновения с атомами аргона, обеспечивая высокую степень ионизации. Это приводит к увеличению интенсивности ионной бомбардировки мишени и, соответственно, значительному увеличению скорости распыления, которая может приближаться к скорости термического напыления. Наряду с этим снижается на порядок рабочее давление, что резко уменьшает загрязнение покрытий газовыми примесями.

Материал мишени влияет на величину параметров разряда, его интенсивность, что связано с различием в коэффициентах вторичной электронной эмиссии, коэффициентах распыления и т. д. Так, при одинаковом напряжении разряда, магнитном поле и давлении при распылении мишеней из алюминия, меди и нержавеющей стали наибольшие токи разряда достигаются при алюминиевой мишени, наименьшие – при мишени из коррозионно-стойкой стали.

Магнетронные системы с различными пространственными формами мишени позволяют напылять покрытия на сложные поверхности, например наружные или внутренние цилиндрические поверхности изделий.

Эффективность ионного распыления характеризуется коэффициентом распыления и скоростью роста покрытия (табл. 5.6).

Важными параметрами распыления являются мощность тлеющего разряда, плотность энергии, сила тока, напряжение, давление, дистанция напыления.

В зависимости от способа ионного распыления реализуются мощности от 2,0 до 50 кВт, соответственно плотности энергии 10^1 – 10^4 Вт/см².

Таблица 5.6

Влияние коэффициента распыления (S) на скорость роста покрытия для некоторых материалов

Распыляемый материал	Коэффициент распыления аргона с энергией 600 эВ атом/ион	Скорость осаждения, Нм · с ⁻¹	Распыляемый материал	Коэффициент распыления для ионов аргона с энергией 600 эВ атом/ион	Скорость осаждения, Нм·с ⁻¹
Si	0,5	6,7	Ge	1,2	12,8
Ti	0,6	7,8	Cr	1,3	16,6
Ta	0,6	7,8	Pt	1,6	21,0
W	0,6	7,8	Cu	2,8	30,0
Nb	0,65	8,4	Pd	2,4	31,2
Mo	0,9	11,7	Au	2,8	36,7
Al	1,2	12,7	Ag	3,4	44,2

В практике напыления используют силу тока в пределах 100–1500 мА (0,1–50 мА/см²) и напряжение разряда 500–1500 В.

В зависимости от способа ионного распыления процесс ведут при давлении $P_k = 10\text{--}10^{-2}$ Па.

Дистанцию напыления выбирают минимальной, она составляет 40–150 мм. Благодаря этому коэффициент использования массы приближается к 100 %. При уменьшении расстояния ионный ток падает и скорость распыления снижается.

Скорости распыления материалов приведены в табл. 5.7. Магнетронные системы относятся к низковольтным системам распыления, напряжение питания которых не превышает 1000 В постоянного тока. Рабочее напряжение составляет 300–700 В, на мишень обычно подается отрицательный потенциал, а анод имеет нулевой потенциал. Однако в магнетронах с плоским катодом для более полного улавливания вторичных электронов рекомендуется подавать на анод небольшое положительное смещение (40–50 В). В некоторых системах предусматривается подача отрицательного напряжения смещения на подложку (до 100 В) для реализации распыления со смещением [1].

Ток разряда зависит от многих факторов, например от рабочего напряжения, рабочего газа и давления, индукции магнитного поля,

конфигурации магнетронной системы, распыляемого материала, и определяется мощностью источника питания. Плотность тока на мишени очень велика и в системах с полым цилиндрическим катодом составляет в среднем 80 мА/см^2 , с коническим катодом – 160 мА/см^2 , а с плоским катодом – 200 мА/см^2 . Значение удельной мощности в магнетронных системах с полым цилиндрическим катодом – 40 Вт/см^2 , с плоским катодом – 100 Вт/см^2 . Предельно допустимая мощность определяется условиями охлаждения мишени и теплопроводностью распыляемого материала.

Таблица 5.7

Скорость распыления некоторых материалов

Металл	Скорость, мкм/мин кВт	Сплавы	Скорость, мкм/мин кВт	Соединения	Скорость, мкм/мин кВт
Al	0,24	Al-Si	0,24	WC	0,11
Cu	0,44	W-Ti	0,12	TiO ₂	0,14
Cr	0,26	Ni-Cr	0,24	Ta ₂ O ₅	0,21
Ni	0,24	Cu-Ni	0,34	Al ₂ O ₃	0,27
Ti	0,10	Fe-Ni	0,23	TiN	0,05
Ta	0,12	Cu-Ti-Fe	0,44	InSnO ₂	0,14
Mo	0,20	Бронза	0,40	CdSnO ₂	0,21
W	0,12	Латунь	0,40	Al ₂ O ₃	0,14

Магнетронная система может работать в диапазоне давлений от 10^{-2} до 1 Па и выше. Важнейшими параметрами, во многом определяющими характер разряда в ней, являются геометрия и *величина магнитного поля*, индукция которого у поверхности мишени $0,03\text{--}0,1 \text{ Т}$.

Для получения *покрытий из диэлектрических материалов* используют высокочастотное ($f = 13,56 \text{ МГц}$) магнетронное распыление.

Энергия распыленных частиц у подложки составляет $0,2\text{--}20 \text{ эВ}$. Величина термического эффекта на подложке в пересчете на одну частицу составляет $10\text{--}100 \text{ эВ}$ для металлов. Например, при напылении алюминия со скоростью 2 мкм/мин этот эффект составляет $0,5 \text{ Вт/см}^2$.

Без дополнительного ионизирующего устройства низкий потенциал смещения недостаточен для получения плотности тока на проводящих подложках в пределах от 1 до 10 мА/см^2 .

Для магнетронной схемы плотности потока достигают 10^{20} – 10^{22} ч/см².

Магнетронная схема позволяет резко повысить ионизацию распыленных атомов до 20 % и более. Энергия распыленных атомов во много раз выше энергии испаренных атомов. Так, средняя энергия (E) атомов меди, испаренных при температуре 1230 °С, составляет 0,26 эВ. Средняя энергия атомов меди, распыленных ионами криптона с энергией 900 эВ, равна 9,25 эВ. *Средняя энергия распыленных атомов* зависит от энергии бомбардирующих ионов (E), свойств распыляемого материала, угла вылета, достигая значений 200 эВ и более.

Существует большое число разнообразных конструкций магнетронов, отличающихся способом создания магнитного поля (в некоторых случаях – его конфигурацией), конструкцией магнитного узла и геометрией мишени. Разработаны три базовые конструкции магнетрона – *цилиндрическая* (с цилиндрическим катодом), *плоская* (с плоским катодом) и так называемая *S-Gun* (с кольцевым конусообразным катодом), которую иногда считают разновидностью цилиндрической. Для приведенных систем характерны плотности тока 60 мА/см² и достаточно высокая равномерность наносимых покрытий.

Энергию, которая при распылении из твердой фазы теряется в виде тепла, можно использовать на *дополнительную генерацию потока частиц* вещества его испарением, объединив процессы ионного распыления и термического испарения в *единый распылительно-испарительный процесс*. Кроме высокого использования энергии распылительно-испарительная система позволяет достичь высоких скоростей осаждения. Так, при мощности источника питания 1,5 кВт, плотности мощности на мишени 40 Вт/см², плотности ионного тока 70 мА/см² и расстоянии между мишенью и подложкой 50 мм скорость осаждения меди составляла 0,8 мм/с. При этом разряд стабильно горит при давлении 10^{-2} Па, т. е. на порядок ниже, чем при распылении из твердой фазы.

В настоящее время известно много конструктивных вариантов магнетронных распылительных систем, но наибольшее распространение в промышленности получили системы с конической и плоской мишенями.

Магнетронное распыление широко применяется как у нас в стране, так и за рубежом.

Разработаны и освоены магнетронные распылители и системы обеспечения их работы трех типов:

- 1) планарный распылитель с круглым катодом (МРК-10/160);
- 2) планарный распылитель с прямоугольным катодом (МРП-30-160/600);
- 3) распылитель с цилиндрическим катодом (МРЦ-20-65/1000).

В числителе указана максимальная мощность в кВт, в знаменателе – параметры катода. Рабочее давление аргона во всех трех распылителях 0,1–1 Па.

Электрические и энергетические характеристики распылителей представлены в табл. 5.8 и 5.9.

Таблица 5.8

Электрические характеристики РС

Вид РС	Диапазон рабочих давлений, Па	Диапазон рабочих напряжений, кВ	Диапазон энергий бомбардирующих ионов E	Диапазон значений ионного тока I	Мощность, подводимая к системе, кВт	Коэффициент преобразования подводимой к системе мощности
Диодная на постоянном токе	1,3–13	3,0–5,0	2,0–3,5	0,5–0,8	2,0–5,0	0,5–0,6
ВЧ диодная	0,6–6,6	Амплитудные значения 1,0–2,0	0,7–1,5	1,0–2,0	3,0–5,0	0,2–0,6
Магнетронная на постоянном токе	$(1,3–6,6) \cdot 10^{-1}$	0,4–0,8	0,3–0,5	15–20	8–15	0,6–0,7
ВЧ магнетронная	$(1,3–6,6) \cdot 10^{-1}$	Амплитудные значения 0,7–1,0	0,5–0,7	2,0–4,0	3,0–5,0	0,3–0,6

Таблица 5.9

Энергетические характеристики РС

Вид РС	Энергетическая эффективность процесса распыления меди в РС, 10^{-9} кг/Дж	Энергетическая эффективность РС по меди, 10^{-9} кг/Дж
Диодная на постоянном токе	0,9–1,4	0,5–0,7
ВЧ диодная	1,6–2,5	0,5–1,0
Магнетронная на постоянном токе	3,0–3,8	2,1–2,3
ВЧ магнетронная	2,5–3,0	0,9–1,5
Показатель эффективности магнетронной системы	7–7,5	4–6

Созданные конструкции применимы при распылении алюминия, меди, латуни, антикоррозионной стали, титана.

Технические характеристики некоторых типов магнетронных распылителей при распылении различных металлов и сплавов представлены в табл. 5.10.

Таблица 5.10

Технические характеристики РС

Характеристика	Распыляемый материал				
	Алюминий	Медь	Латунь	Антикоррозионная сталь	Титан
Параметры разряда диодной распылительной системы					
Сила тока, А	40	40	40	25	45
напряжение, В	540	590	675	575	450
давление, Па	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
скорость конденсации на расстоянии 100 мм, мкм/мин	1,0	2,4	3,0	0,7	0,6
Параметры разряда магнетронной распылительной системы					
Сила тока, А	40	39	38	36	49
напряжение, В	500	510	520	560	405
давление, Па	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
скорость конденсации на расстоянии 100 мм, мкм/мин	0,14	0,30	0,31	0,17	0,11

Сопоставление параметров диодной и магнетронной распылительных систем показывает существенные преимущества последней, ее большие потенциальные возможности для широкого промышленного использования. Магнетронная система в 4 раза энергетически эффективнее, чем диодная, т. е. при одной и той же подводимой мощности в магнетронной системе распыляется в 4 раза больше наносимого вещества. Следует также учесть, что диодная система работает при давлении на порядок выше, чем магнетронная, и в ней происходит возвращение распыленных атомов на мишень за счет обратной диффузии и рассеяния, и это еще больше снижает энергетическую эффективность диодной системы по сравнению с магнетронной. Энергетическая эффективность магнетронных систем на постоянном токе выше, чем у ВЧ магнетронных, так как в последних при примерно одинаковых энергиях бомбардирующих ионов ионные токи сравнительно меньше.

В настоящее время наибольшей энергетической эффективностью из всех распылительных систем обладают магнетронные системы постоянного тока, в которых максимальная энергетическая эффективность процесса ионного распыления сочетается с высоким коэффициентом преобразования подводимой к системе мощности.

Линия состоит из блоков загрузки и выгрузки с двумя шлюзовыми камерами на каждом блоке, камеры активации поверхности напыляемой заготовки тлеющим разрядом и промежуточной камеры, а также содержит основной блок с магнетронной распылительной системой (МРС), в камеру которого подается плазмообразующий газ аргон. Линия оснащена форвакуумными насосами типа АВЗ-63Д и АВЗ-90, паромасляными бустерными насосами НВБМ-2,5 и НВБМ-5, а также высоковакуумными насосами Н-400/7000. Скорость напыления меди составляет около 1 мкм/мин. Максимальный размер заготовки 500×600 мм. Напыление двустороннее от автономных МРС, оснащенных источниками питания. Общая мощность линии составляет около 400 кВт. Линия УН-101 имеет АСУТП – «Напыление» на базе двух микро-ЭВМ, анализирующих информацию аналоговых и дискретных датчиков. АСУТП обеспечивает выполнение заданного технологического процесса и выдачу паспорта на каждую партию заготовок.

Основные параметры магнетронных систем ионного распыления:

– удельная скорость распыления	$4-40 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$;
– эффективность процесса генерации (по меди)	$3 \cdot 10^{-6} \text{ г/Дж}$;
– энергия генерируемых частиц	10–20 эВ;
– энергия осаждаемых частиц	0,2–10,0 эВ;
– скорость осаждения	10–60 нм/с;
– рабочее давление	$(5-50) \cdot 10^{-2} \text{ Па}$

Это направление перспективно, так как позволяет на больших площадях получать покрытия с высокой скоростью напыления (до 1 мкм/мин). На основе указанного принципа создан планарный магнетрон «Мир 1/10» для нанесения покрытий, технические характеристики которого представлены ниже.

Основная особенность магнетрона – дифференциальная подача газов: распылительного (аргона) для распыления мишени, реактивного (азота) в зону осаждения покрытия – существенно улучшает процесс образования химического соединения стехиометрического состава и не снижает при этом скорость распыления.

Технические характеристики магнетрона «Мир 1/10»

Мощность, кВт	10
Напряжение, В:	
поджига разряда	1000
разряда	500
ионизации реактивного газа	100
Сила тока разряда, А	20
Рабочее давление, Па	$6,65 \cdot 10^{-1} (5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.})$
Плотность мощности, Вт/см ²	500
Размер распыляемой мишени, мм:	
диаметр	150
толщина	10

Скорость осаждения покрытия на дистанции 600 мм на плоскую поверхность, мкм/мин:

титана	1,0–1,5
нитрида титана	0,5–0,8
ниобия	1,0–2,0

Размеры магнетрона, мм:

диаметр	300
высота	400
Масса, кг	6

Магнетрон разработан Высокотехнологическим научно-исследовательским Институтом неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара (ОАО «ВНИИНМ») и внедрен на ряде предприятий. Магнетрон применяется в составе установок для нанесения износостойких покрытий из нитридов титана и циркония на режущий инструмент, оснастку для прокатки и волочения, штампы. По данным ОАО «ВНИИНМ», стойкость сверл, метчиков, разверток, фрез повышается в 3–5 раз (результаты испытаний инструмента с покрытием, нанесенным ионным распылением, в табл. 5.11). Для успешной эксплуатации этих сложных установок необходим перевод их на автоматическое управление ходом нанесения покрытия при помощи микропроцессора. В случае ручного управления из-за высокой скорости формирования покрытия трудно обеспечить стабильность параметров, а следовательно, высокое качество покрытия.

Фирма «Лейбольд Хереус» (Германия) разработала установку со сдвоенными магнетронными узлами, позволяющую наносить такие покрытия, как TiC, TiN, TiCN, CrN, WN, TaN на детали без их вращения. Одна из серийных установок этой фирмы A1000Z3V4 (автоматизированная, многокамерная) производит до 600 сверл диаметром 6 мм или 800 фрез диаметром 150 мм за смену [3].

В настоящее время магнетронные распылительные системы широко применяются для металлизации интегральных схем и полупроводниковых приборов. По мере совершенствования эти системы также успешно используются для металлизации печатных плат, осаждения металлических пленок на непрерывно движущуюся ленту (в том числе из майлара или полиамида) без нагрева последней, изготовления полосковых линий для приборов СВЧ-диапазона, получения нитрида кремния, для защиты интегральных схем и других целей.

Значительный прогресс в технологии обработки поверхности деталей и изделий обусловлен развитием и использованием метода магнетронного распыления. В большей мере это относится к области

машиностроения: нанесение износостойких, антикоррозийных, термостойких, высокотвердых, декоративных и других видов покрытий.

Перспективно применение магнетронной распылительной системы для получения качественных покрытий толщиной до нескольких десятков микрон из ряда сплавов и чистых металлов. Покрытия получают на вакуумной установке УРМ-3-279-011, оборудованной источником для магнетронного распыления с плоским круглым катодом. Диаметр катода — 130 мм, потребляемая мощность — 5 кВт. Процесс газового разряда осуществляется в системе при давлении рабочего газа (Ar) 0,1–0,6 Па. Низкотемпературная плазма разряда локализуется вблизи поверхности твердой мишени — катода — магнитным полем напряженностью $300 \cdot 79,5775$ А/м, создаваемым расположенными за катодом постоянными магнитами. Зажигающее заряд напряжение составляет 1000 В. Рабочее напряжение — 600–800 В, сила тока — 4–5 А. В указанном интервале технологических параметров проводится распыление сплавов медь-кремний, медь-олово-марганец, титан-никель, а также меди и молибдена. Покрытия осаждались на медные полированные пластины.

При расстоянии между мишенью и подложкой 60 мм зафиксированы максимальные скорости осаждения меди — 1,5 мкм/мин, молибдена — 0,4 мкм/мин, сплавов титан-никель — 0,75 мкм/мин, медь-кремний — 0,7 мкм/мин, медь-олово-марганец — 0,7 мкм/мин.

Твердость покрытий, полученных магнетронным методом, значительно превышает твердость соответствующих массивных материалов. В результате измерений микротвердости покрытий толщиной более 30 мкм с помощью прибора ПМТ-3 (нагрузка 50 г) получены следующие значения: сплав титан-никель — 5000 МПа, сплав медь-олово-марганец — 2500 МПа, сплав медь-кремний — 4000 МПа, молибден — 4500 МПа. Результаты относятся к температуре подложки 200 °С.

Прочность сцепления исследованных покрытий с основой превосходит все критерии, известные для соответствующих материалов, получаемых методом испарения и конденсации в вакууме.

Будучи осажденными на неподогретые подложки, покрытия из сплава медь-олово-марганец толщиной 70 мкм допускали последующую обработку их поверхности механической полировкой, причем не

наблюдалось даже частичного отслоения покрытия. Такие же результаты получены при осаждении сплавов медь-кремний и титан-никель, а также чистого молибдена на подложки, нагретые до 100–200 °С.

Отсутствие шероховатости свободной поверхности покрытия отмечено как основное отличие ее структуры от структуры поверхности вакуумных конденсаторов. При толщине слоев до 70 мкм и более все покрытия обладают металлическим блеском. Так, установлено, что отражающая способность поверхности сплава титан-никель, нанесенного на полированную медную подложку, находится на уровне значений, характерных для оптически полированного никеля; для всех рассмотренных материалов характерно сходное ячеистое строение поверхности покрытий с различием только в размере ячеек. Опыт работы с устройством магнетронного типа показал наличие существенных, а по ряду показателей – решающих, преимуществ метода по сравнению с известными термовакуумными (электронно-лучевым, резистивным, индукционным испарением).

Разработка магнетронных распылительных систем создает возможность не только автоматизировать процесс производства зеркал, но и существенно улучшить их качество. Высокие скорости распыления магнетронных устройств дают существенные преимущества перед методом катодного распыления при получении на стеклах многослойных покрытий с различными декоративными и оптическими эффектами.

Многослойные покрытия с использованием реакционного распыления металла позволяют получать фотохромные и электрохромные покрытия. Покрытия из латуни и бронзы, полученные магнетронным способом, дают равномерное цветное покрытие без применения окрашенных защитных лаков, а также покрытия из нержавеющей стали, для которых в ряде случаев можно отказаться от защитного лака. При магнетронном методе пленка формируется из атомов распыленного металла и имеет высокий коэффициент отражения, а в случае распыления сплава полностью сохраняется стехиометрический состав исходного материала. Но магнетронные установки сложнее в обслуживании и дороже в изготовлении. Опробовано распыление ряда других материалов, например бронзы, хрома, оловянно-свинцовых припоев.

Таблица 5.11

Результаты испытаний, проведенных на инструментах с покрытием, нанесенным ионным распылением

Отрасль промышленности	Инструмент	Операция	Состояние инструмента				Результаты	
			с покрытием		без покрытия		без покрытия	с покрытием
			скорость	подача	скорость	подача		
Цех по производству шурупов	Развертка из М-2, диаметр 7,3 мм	Развертка отверстий глубиной 12,7 мм в материале	0,27 м/с	0,25 мм на оборот шпинделя	0,27 м/с	0,25 мм на оборот шпинделя	Один инструмент рассчитан на 300 отверстий. Перезаточка невозможна из-за износа по диаметру	3000 отверстий до пере-заточки. Возможны минимум 10 перезаточек
Завод кранов	Червячная фреза, сталь М-2, размер 762×762 мм	Нарезание шпоночных канавок на валу барабана	0,48 м/с	0,88 мм на оборот шпинделя	0,20 м/с	0,88 мм на оборот шпинделя	1 деталь (2 прохода), износ 0,12 мм. Сокращенная черновая обработка	2 детали (1 проход), износ 0,12 мм.
Цех по производству шурупов	Режущий инструмент	Обточка деталей	3,7 м/сек 2000 об/мин	0,05 мм на оборот шпинделя	3,7 м/с, 2000 об/мин	0,05 мм на оборот шпинделя	60–75 деталей на одну грань	250–272 детали на одну грань

Отрасль промышленности	Инструмент	Операция	Состояние инструмента				Результаты	
			с покрытием		без покрытия		без покрытия	с покрытием
			скорость	подача	скорость	подача		
Машиностроительный завод	Метчик из быстрорежущей стали	Разметка материала	220 об/мин	464 мм /мин	125 об/мин	264 мм /мин	В среднем 100 деталей	В среднем 300 деталей
Основные авиазаводы США	Шахматная фреза	Простое фрезерование	119 об/мин 0,79 м/с	196 об/мин 1,6 мм на оборот шпинделя	38 об /мин 0,25 м/с	139 мм /мин 0,25 мм на оборот шпинделя	300 операций до перезаточки	700 операций до перезаточки
Цех по производству коробок скоростей	Дольбяк	Нарезка центрального зубчатого колеса	0,45 м/с	0,6 мм /ход	0,6 м/с	0,6 мм/ход	135 деталей до перезаточки. Износ 0,7 мм	350 деталей до перезаточки. Износ 0,2 мм
Предприятие по производству оборудования для нефтяной и газовой промышленности	Торцовая фреза 12,7 мм	Фрезерование длинных углублений 7,62 мм в материале 4130	1,52 м/с	0,1 мм на зуб	1,52 м/с	0,1 мм на зуб	1 деталь до перезаточки, 1 после	15 деталей до перезаточки, 6-7 после

5.8. Метод активированного реакционного испарения. Метод ионного осаждения

Метод активированного реакционного испарения

Метод активированного реакционного испарения (АРИ) (рис. 19) является модификацией широко известного метода термического испарения и конденсации в вакууме. Метод позволяет с достаточной производительностью получить тугоплавкие соединения типа карбидов, нитридов, окислов, сульфидов и аналогичных материалов.

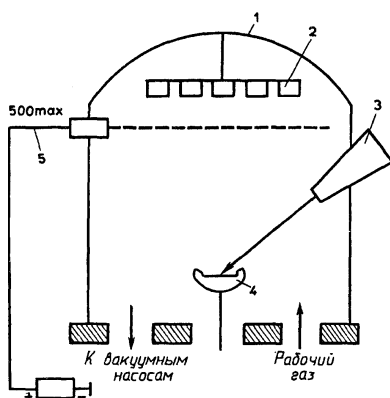


Рис. 19. Схема метода активированного реакционного испарения

При реакционном испарении в вакуумную камеру подают дозированное количество газов, таких как азот, кислород, углеводороды (метан, ацетилен) и др. При этом испаряющиеся атомы металла, взаимодействуя с атомами газа, образуют химические соединения, например: $2Ti + C_2H_2 = 2TiC + H_2$. С целью полноты протекания реакции применяют различные способы активирования или ионизации атомов металла в паровой фазе и газе. В качестве источника испарения используют в основном высоковольтные электронно-лучевые пушки, нагрев которыми сопровождается формированием над поверхностью расплава тонкого слоя плазмы.

С помощью помещенного над расплавом электрода с небольшим положительным потенциалом (50–400 В) низкоэнергетиче-

ские вторичные электроны вытягиваются из плазменного слоя и образуют плазменную область между расплавом и электродом. Низкоэнергетические электроны ионизируют или активизируют атомы газа и металла в паровой фазе. Тем самым возрастает вероятность протекания реакции взаимодействия при их столкновении. В плазме имеет место также обмен зарядами при столкновении положительных ионов и нейтральных атомов.

Кроме того, в плазме возникают нестабильные молекулы химических соединений, находящиеся в возбужденном состоянии и являющиеся зародышами химических соединений на подложке [2].

Этот процесс обеспечивает полное протекание синтеза, например TiC, при реакции паров металла с атомами газа C₂H₄, когда отношение металл/металлоид близко к единице.

За счет изменения парциального давления газового компонента можно регулировать отношение металл/металлоид в покрытии. Наличие плазмы обеспечивает более полное использование газа-реагента, что позволяет получить высшие химические соединения при низком парциальном давлении газа.

Предложен целый ряд методов:

- отрицательный, положительный или «плавающий» потенциал подают на подложку (вместо использования специального электрода);
- над расплавом устанавливают дополнительный эмиттер электронов (например, нагреваемую вольфрамовую нить), что повышает степень ионизации парогазовой смеси и позволяет в более широких пределах регулировать скорость испарения;
- вместо высоковольтной электронно-лучевой пушки используют плазменную электронно-лучевую пушку с горячим полым катодом (для осаждения TiC) или с холодным катодом (для осаждения TiN). В этом случае благодаря низкой энергии первичные электроны не только нагревают расплав, но и способствуют ионизации испарившихся атомов металла и газа.

Метод АРИ обеспечивает достаточно высокие скорости осаждения покрытий (от 20 до 200 мкм/ч). В частности, при электронно-лучевом испарении (мощность луча 3 кВт, расстояние от испарителя до подложки 130 мм) скорость осаждения TiC составила 60–120 мкм/ч. При испарении пушкой с полым катодом (типичные

характеристики: внутренний диаметр танталового катода 4 мм, длина 80 мм, толщина стенки 0,5 мм, скорость подачи аргона 30 см³/мин, разряд 40 В, 200 А, расстояние от испарителя до подложки 140 мм) скорость осаждения TiC около 12 мкм/ч.

Методом АРИ получены следующие соединения: Al₂O₃, V₂O₃, TiC, ZrC, NbC, Ta₂C, TaC, VC, W₂C, NiC, NiN, VC-TiC, TiC-Ni, TiN, Cu_xMo₆S₈, Cu_xS, окислы титана и др.

В качестве реакционного газа предпочтительнее использовать метан (СН₄) и этилен (С₂Н₄), чем ацетилен (С₂Н₂).

Твердость покрытия зависит от парциального давления реактивного газа, температуры подложки и потенциала на подложке. Данным методом может быть обеспечена очень высокая микротвердость TiC (HV = 3000 Па в случае осаждения при 500 °С, HV = 5500 Па в случае осаждения при 1000 °С).

Максимальная микротвердость TiC HV = 2200 Па при парциальном давлении азота ~ 2 · 10⁻³ мм рт. ст.

Микротвердость CrN меньше зависит от парциального давления азота в пределах (5 · 10⁻³–5 · 10⁻²) · 12,3 Па и температуры подложки 300–500 °С, оставаясь на уровне (2000–2200) Па, и достигает максимума при потенциале на подложке 50 В.

В процессе активированного реактивного испарения покрытие из TiN не всегда хорошо воспроизводится и часто является пористым. Для устранения этого недостатка рекомендовано строго контролировать соотношение между скоростью испарения и подачей азота.

Покрытия из TiC, TiN, Al₂O₃ и HfN, осажденные методом АРИ на твердосплавный инструмент и инструмент из быстрорежущей стали, повысили их стойкость при непрерывном точении в 2–8 раз. Стойкость сверл с покрытием из TiN возросла в 20 раз по сравнению со стойкостью сверл без покрытия.

С увеличением температуры подложки при нанесении покрытия стойкость инструмента возрастает (температура подложки должна быть выше 600 °С).

Не во всех случаях максимальная стойкость отвечает максимальной твердости. Хотя более высокую твердость обеспечивает парциальное давление С₂Н₂ ~ 1 · 10⁻⁴, минимальный износ задней грани

имеет место при давлении $C_2H_2 \sim 4 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., что соответствует более низкому значению $HV = 2500$.

К более универсальным методам распыления следует отнести ВЧ-разряд, позволяющий проводить распыление материалов-диэлектриков, например окислов.

В нашей стране для реализации процесса АРИ в промышленных условиях создана последняя модель установки УВНЭИП-17/4-001 с применением ВЧ-индуктора и электронно-лучевого испарителя мощностью 10 кВт. Ионизация испаряемого вещества осуществляется в высокочастотном электромагнитном поле, создаваемом ВЧ-индуктором, подсоединенным к ВЧ-генератору через систему согласования. Процесс ВЧ-ионизации обеспечивает значительную энергию ионов ($E > 100$ эВ). Увеличение энергии ионов, бомбардирующих подложку, возможно за счет подачи на нее постоянного напряжения или высокочастотного смещения (напряжение 0–3 кВ, ток смещения – до 1 А). Питание ВЧ-контура и цепи ВЧ-смещения осуществляется от одного генератора ВЧД-2,5 с частотой 13,56 МГц.

Метод ионного осаждения

В аппаратном оформлении установка для ионного осаждения (рис. 20) совмещает элементы установки для термического испарения и ионного распыления. Метод обеспечивает высокую производительность и повышенную энергию осаждаемых частиц. Это обусловлено тем, что испарение металла проводится чаще всего электронным лучом в атмосфере тлеющего разряда, который возбуждается между катодом-подложкой и анодом-испарителем. На подложку подается отрицательный потенциал величиной 1–5 кВ. На стадии предварительной очистки при электрическом разряде в среде аргона на изделие может подаваться отрицательный потенциал до 15 кВ.

Рабочий газ (аргон) напускают в рабочую камеру до давления 10^{-3} – $10^{-2} \cdot 12,3$ Па после предварительного вакуумирования установки (10^{-5} – $10^{-6} \cdot 12,3$ Па). Атомы испаренного металла в плазме ионизируются или возбуждаются, и благодаря высокому отрицательному потенциалу на подложке происходит интенсивная ионная бомбардировка поверхности конденсации в процессе осаждения материала.

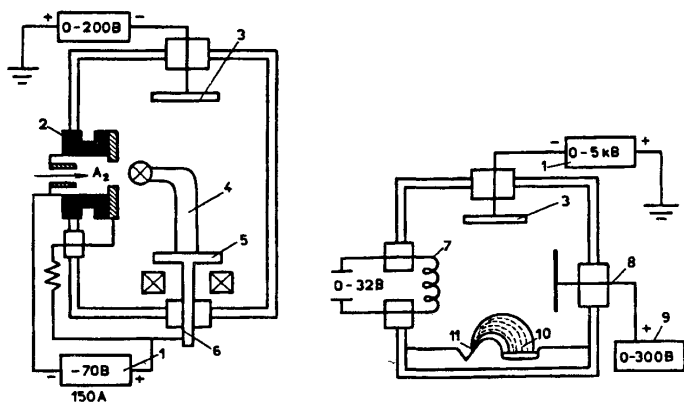


Рис. 20. Схема установки для ионного осаждения

Повышенное давление улучшает однородность покрытия, создаются условия для нанесения их на затененные участки изделия. Это связано с тем, что при типичном рабочем давлении в условиях ионного осаждения ($10^{-2} \cdot 12,3$ Па) средняя длина свободного пробега частиц составляет 5 мм. Таким образом, имеет место значительное число столкновений осаждаемых частиц и атомов аргона и изменение их траектории.

Высокая прочность сцепления покрытия с подложкой обеспечивается не только за счет предварительной ионной очистки последней в результате бомбардировки поверхности ионами аргона, но и за счет внедрения ионов покрытия в подложку на глубину до 50 А. В сочетании с диффузией и псевдодиффузией ширина переходного слоя на границе раздела может составлять 1–2 мкм.

Постоянное поддержание отрицательного потенциала на подложке (3–5 кВ) приводит к распылению около 30 % осаждаемого материала. Хотя это снижает производительность, но и способствует получению покрытия высокой плотности, поскольку в первую очередь распыляются атомы, имеющие пониженную связь с осаждаемым слоем.

Для реализации процесса применяются как диодные, так и триодные схемы осаждения (см. рис. 18).

В простейшей диодной схеме ионного осаждения между основными элементами – испарителем и находящейся под отрицатель-

ным потенциалом подложкой поддерживается тлеющий разряд. Однако из-за сравнительно высокого давления (до $5 \cdot 10^{-2} \cdot 12,3$ Па) в этом случае значительно снижается скорость осаждения и степень ионизации первой фазы. Более совершенны системы, обеспечивающие повышенную степень ионизации, с одной стороны, и возможность вести процесс при низком давлении — с другой. Например, эффективно применение в качестве источника испарения пушки с полым катодом или магнетронного источника. Для дополнительной ионизации может использоваться также высокочастотное магнитное поле частотой 13,56 МГц, позволяющее вести процесс при давлении, равном $10^{-4} \cdot 12,3$ Па.

Один из наиболее простых методов повышения степени ионизации и снижения давления — применение положительного электрода (под потенциалом 200—500 В) для создания триодной системы. Особенно эффективна эта система при электронно-лучевом испарении, когда вторичные электроны, эмитированные расплавом, ускоряются в электрическом поле, создаваемом электродами. Для усиления ионизации ионную схему осаждения преобразуют не только в триодную, но и в тетродную или применяют соленоид для создания продольного магнитного поля.

На характеристики разряда влияют также размеры деталей и наличие металлических экранов. Существенно расширяются возможности управления процессом при использовании дополнительных эмиттеров электронов: повышается стабильность процесса за счет уменьшения потенциала, снижаются давление и нагрев подложки, так как требуемый ионный ток достигается при пониженном потенциале смещения. Данная система позволяет увеличить коэффициент ионизации до 5 %, поднять плотность ионного тока с 0,3 до 3 мА/см² и при этом уменьшить давление до $10^{-3} \cdot 12,3$ Па.

Важным достоинством источника испарения в виде пушки с полым катодом является, как уже отмечалось, низкая энергия генерируемых электронов, благодаря чему они эффективно ионизируют испаряющиеся атомы, обеспечивая степень ионизации парового потока до 40 % (в зависимости от испаряемого материала). Это устраняет необходимость формирования дополнительных систем для ионизации парового потока.

Возможно также получение керамических соединений при использовании твердой мишени аналогичного состава, которую подвергают ионному распылению (ионное осаждение распылением).

При типичных условиях ионного осаждения в данной системе (напряжение (катодное) 3 кВ, плотность ионного тока 0,5 мА/см², давление $2 \cdot 10^{-2} \cdot 12,3$ Па) ионами переносится 10 % энергии, нейтральными частицами – 90 %. Средняя энергия ионов и нейтральных частиц около 100 эВ [4].

Благодаря ионной обработке повышается частота конденсатора, улучшается структура, растет плотность и адгезионная прочность покрытия. Наблюдается переход от нормальной столбчатой структуры к более плотной равноосной структуре зерен. Повышенная плотность зародышей создает условия для получения очень плотных однородных осадков при пониженных температурах.

Установлено, что регулированием потенциала на подложке можно осадить покрытие с заданной ориентировкой (например, по отношению к подложке), что обеспечивает хорошую адгезию и износостойкость покрытия. В частности, максимальная износостойкость покрытий из TiC и TiN толщиной по 5 мкм, полученных по диодной схеме с электронно-лучевым испарением, достигается при потенциалах на подложке соответственно 400 и 200 В, которые обеспечивают предпочтительную ориентировку структуры.

Твердые керамические соединения в основном осаждают в атмосфере, содержащей реактивные газы: азот, кислород, метан, ацетилен и др. Реактивным ионным осаждением к настоящему времени получены такие износостойкие соединения, как Ti, TiN, Ti (C, N), CrN, Cr₂O₃, ZrC, WC, HfC, TaN, Si₃N₄, BN, Al₂O₃.

На получение соответствующих соединений существенное влияние оказывают кроме парциального давления газа энергетические параметры процесса. Так, при ускоряющемся потенциале на изделия более 5 кВт и плотности ионного тока 0,4–0,5 мА/см² на деталях формируется слой, состоящий преимущественно из TiN. При увеличении плотности тока от 0,5 до 1 мА/см² формируется слой Ti₂N. При ВЧ-ионном осаждении TiC с использованием ацетилена необходимо очень тщательно контролировать температуру подложки, поскольку пропорционально этой температуре происходит

выделение углерода. При этом нужно строго выдерживать соотношение между скоростью испарения титана электронным лучом и концентрацией C_2H_2 , с тем чтобы ВЧ-разряд обеспечивал полную активацию. В зависимости от условий процесса состав пленки может меняться от (Ti+TiC) до TiC.

От вида газа зависит рабочее давление при осаждении. При приращении метана CH_4 и ацетилена C_2H_2 максимальное отношение $C/Ti = 0,88$ достигалось соответственно при парциальном давлении $5 \cdot 10^{-4} \cdot 12,3$ и $2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 12,3$ Па.

Для осаждения TiN парциальное давление азота должно находиться в пределах $(0,3-1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 12,3)$ Па, а для получения наибольшей износостойкости — около $3,5 \cdot 10^{-2} \cdot 12,3$ Па. Установлено, что при прерывистом течении ионное осаждение обеспечивает более высокую стойкость инструмента, чем газофазное осаждение. При непрерывном течении характеристики инструмента подобны.

Оборудование для ионного осаждения с электронно-лучевым испарением при наличии термоэмиттера используется для азотирования поверхности инструмента в плазме низкого давления $(5-50) \cdot 10^{-1} \cdot 12,3$ Па перед осаждением TiN. В Японии применяется установка с электронной пушкой с полым катодом, имеющая следующие основные параметры: напряжение 10 В, сила тока 300–600 А, коэффициент ионизации 20–40 %, давление $10^{-1} \cdot 12,3$ Па, отрицательный потенциал на изделии — 500 В, температура нагрева изделия 500 °С, толщина покрытия TiN — 10 мкм, реактивный газ — N_2 или C_2H_2 .

Фирма ULVAC наладила серийное производство установок УРВ-30/30 с электронно-лучевым испарителем для ионного осаждения. Покрытие толщиной 3–5 мкм наносится за один цикл длительностью 50 мин. Степень ионизации потока пара составляет 2–3 %, если установка не оснащена дополнительными электродами-эмиттерами, ионной пушкой или ВЧ-электродом.

Ионное осаждение с электронно-лучевым нагревом используется в установке VAL-730 фирмы Balzers.

5.9. Нанесение упрочняющих покрытий конденсацией и ионной бомбардировкой (КИБ). Физические процессы и механизмы распыления методом КИБ

Эффективными и относительно простыми в аппаратурном выполнении являются устройства, основанные на процессах испарения генерируемого материала катодным пятном вакуумной дуги — сильноточного низковольтного разряда, развивающегося исключительно в парах материала электродов. По способу генерации плазмы вакуумные дуги разделяются на катодную и анодную формы, в которых генерация осуществляется соответственно катодными или анодными пятнами. Напряжение в зависимости от материала катода изменяется в пределах 10–30 В. Плотность тока составляет 10^6 – 10^7 А/см² при величине тока в пятне от единиц до сотен ампер (в зависимости от материала катода). Плотность тока энергии составляет 10^6 – 10^7 Вт/см².

В импульсных режимах при больших импульсах тока (10^4 – 10^5 А) может быть реализована анодная форма вакуумной дуги плотностью потока энергии 10^5 – 10^6 Вт/см².

Степень ионизации продуктов эрозии (с учетом кратности заряда ионов) измеряется в пределах от 15 до 80 %, возрастающая при переходе к более тугоплавким металлам. Теоретическое и экспериментальное изучение характеристик вакуумной дуги, а также решение ряда конструктивных вопросов позволило достигнуть в последнее время значительных успехов в реализации разработанной в Харьковском физико-техническом институте технологии нанесения покрытий из плазмы электродугового разряда с холодным расходуемым катодом (методом КИБ).

В состав электродугового испарителя входит катод из распыляемого материала, массивный анод, электромагнитная катушка для ускорения напыляемых частиц и их фокусировки, устройства для зажигания дуги. Дуговой разряд возбуждается различными способами. Зажигание дуги осуществляется испарением пленки между катодом и вспомогательным электродом. В дальнейшем разряд со вспомогательного электрода переходит в основной дуговой разряд между анодом и распылительным катодом. Число катодных пятен пропорционально току дуги. Плотность тока в пятне чрезвычайно

высока и составляет 10^5 – 10^7 А/см². Характерные размеры катодного пятна составляют 10^{-4} – 10^{-2} см, а концентрация мощности в них достигается 10^7 – 10^8 Вт/см². В микропятнах на катоде развиваются значительные температуры и давления. Энергия генерируемых в плазме ионов достигает нескольких десятков электрон-вольт и зависит от материала катода. Приложением к деталям дополнительного ускоряющего потенциала можно увеличить энергию ионов до значительных величин. Энергия, с которой ионы прибывают на подложку, в значительной мере лимитируется ее допустимым нагревом. Развиваемые ионами при бомбардировке подложки высокие локальные температуры и давления при определенных условиях позволяют получать при распылении графита алмазоподобные покрытия высокой твердости [4].

Продукты генерации, фазовый состав которых определяется в основном видом материала катода, содержат микро- и макрокапельную (размеры частиц до нескольких микрон и менее) паровую и ионизированную фазы. На тугоплавких металлах доля капельной фазы составляет менее 1 % от полного расхода, на легкоплавких может достигать десятков процентов. Способ КИБ особенно эффективен для генерации плазмы тугоплавких металлов.

Серьезной проблемой, с которой приходится сталкиваться при электродуговом испарении холодного катода, является эрозия капель из катодного пятна, вызывающая появление микродефектов в конденсируемой пленке и обуславливающая снижение эксплуатационных характеристик покрытий. Причинами появления капельной фазы являются окклюзия газов, неравномерность микро- и макроструктуры распыляемого катода и другие. Поскольку образование капельной фазы в значительной мере вызвано интенсивным газовыделением в катодном пятне при повышении температуры, то для уменьшения брызгового эффекта необходимо проводить тщательную предварительную дегазацию катодов. Другой способ заключается в обеспечении эффективного теплообмена с катода, с тем чтобы эрозия материала катода осуществлялась преимущественно быстро перемещающимися катодными пятнами. Третий, наиболее кардинальный способ, связан с устранением локальности разогрева. Кроме того, эффективно использование

устройств для сепарации конденсированной фазы от основного потока напыляемых частиц.

Способ КИБ (рис. 21 и 22) позволяет синтезировать покрытия в виде тугоплавких высокотвердых химических соединений, когда в плазму испаряемого металла вводят активный газ, который вступает в химическую реакцию с металлом, образуя новое соединение. В качестве реакционных газов часто применяют азот, кислород и другие и получают покрытия соответственно в виде нитридов, карбидов или оксикарбидов металлов. Требуемый фазовый состав и свойства покрытий регулируют путем изменения основных параметров процесса — типа, энергии и плотности потока ионов металла, давления и вида химически активного газа. При этом первоначальные свойства основы — упрочняемого материала — практически не изменяются вследствие низкотемпературности процесса, что дает возможность обрабатывать конструкционные и инструментальные материалы с относительно низкой температурой отпуска. Перед нанесением покрытий, как правило, проводят ионную очистку поверхности деталей и изделий в результате бомбардировки ионами генерируемой вакуумно-дуговым разрядом плазмы при наложении на образец отрицательного потенциала около 1–2 кВ. Нанесение покрытия проводят непосредственно после ионной очистки поверхности при снижении ускоряющего ионы отрицательного потенциала на подложке до 25–200 В. Ток дуги зависит от материала катода, например, при осаждении нитрида молибдена он равен 170–180 А, нитрида титана — 90–100 А.

Основные достоинства способа КИБ заключаются в следующем:

- возможность нанесения покрытий из любых металлов (в том числе и тугоплавких — вольфрама, молибдена, ниобия и других) и их соединений (нитридов, карбидов, оксидов, оксинитридов и т. п.);
- обеспечение высоких адгезионных свойств покрытий за счет эффективной очистки поверхности изделий;
- минимальное коробление и сохранение высокого класса чистоты поверхности упрочняемых деталей;
- возможность управления процессом нанесения покрытий и формирования композиционных покрытий с заданным комплексом прочностных и пластических свойств.

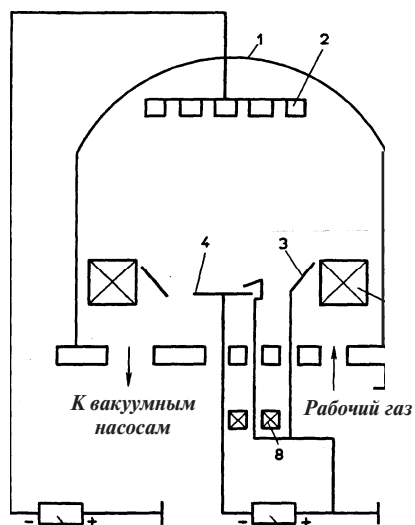


Рис. 21. Схема электродуговой установки заряженных частиц

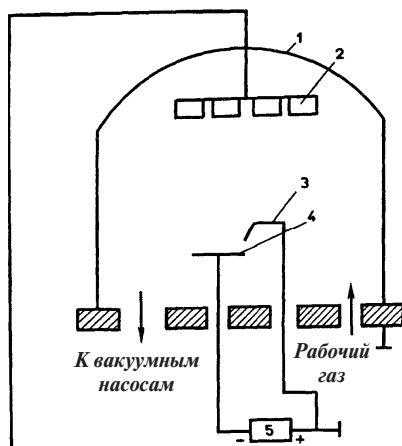


Рис. 22. Схема электродугового ускорителя (по типу КИБ)

В то же время к недостаткам способа КИБ необходимо отнести:

- зависимость покрытий от многих параметров технологического процесса;
- наличие значительной доли капельной фазы, особенно при испарении металлов с низкими и средними температурами плавления;

- трудности в проведении упрочнения мелкогабаритного инструмента и деталей машин вследствие жесткого режима ионной обработки;
- недостаточную воспроизводимость качества покрытий.

Расход материала (m) при эрозии катода пропорционален току дуги (I) и определяется по формуле:

$$m = \mu/t,$$

где μ – коэффициент эрозии катода; t – время эрозии катода.

Теоретическое и экспериментальное изучение характеристик вакуумной дуги, а также решение ряда конструктивных вопросов позволили достигнуть в последнее время значительных успехов в реализации технологии нанесения покрытий из плазмы разряда с холодным катодом. В СНГ создано несколько типов установок для вакуумного напыления покрытий способом КИБ. Отечественной промышленностью освоен серийный выпуск этих установок, технические характеристики которых приведены в табл. 5.12.

Установка «Булат-3Т» состоит из камеры, системы вакуумной откачки, испарителей, поворотного устройства, водяной системы и подставки. Объем камеры установки наиболее эффективно используется при упрочнении инструмента с малыми размерами державок или вообще не имеющего их. Повышение эффективности камеры достигается применением многоместных приспособлений (кассет), располагаемых на поворотном устройстве. Инструмент в кассеты может устанавливаться вне камеры, что позволяет совместить основное и вспомогательное время при работе установки [1].

На установку «Булат-3» продана в США лицензия, по которой компания Multi-Ark (BTG, Golbadeen Multi-Ark Europe of Conbeld) поставляет на рынок установки под названием Jon Bond.

Минэлектронпром разработало и успешно выпускает установку «Юнион», работающую по тому же принципу, что и установка «Булат». Установка «Юнион» состоит из вакуумного блока, стойки дуговых испарителей и стойки управления. Отличается компактностью (площадь, необходимая для размещения установки, составляет 14 м²) и имеет 64 позиции для установки изделий диаметром до 30 мм. Продолжительность технологического цикла 1,0–1,5 ч.

Основной проблемой в процессе эксплуатации установок «Юнион» является обеспечение стабильности свойств получаемых покрытий.

Таблица 5.12

Технические характеристики установок для вакуумного напыления способом КИВ

№ п/п	Тип установки	Разработчик	Изготовитель	мощность, кВт	тип испарителя	система зажигания дуга разряда	количество испарителей	Параметры			максимальные размеры инструментов, мм	
								рабочая камера	скорость нанесения покрытия, мкм/мин	диаметр		длина
1	«Пуск-8»	НИИТавтопром	Завод «Автопромавтоматика» (г. Карачаево), АТЭ-1 (г. Москва)	16	С плазменным ускорителем	–	2 (по одному в каждой камере)	360	250	0,50–1,0	100	250
2	«Булат-4»	Харьковский физико-технический институт	Киевское производственное станкостроительное объединение, Чугуевский завод топливной аппаратуры	20	Электродуговой	Электромеханическая	3	500	500	0,05–0,13	200	250
3	ИЭТ-8-И2	ВНИИЭТО, СКБ Саратовского завода электротермического оборудования	ЗЭТО (г. Саратов), ЗЭТО (г. Новосибирск)	20	Электродуговой	Электронная	2	900	500	0,13–0,50	200	250
4	ННВ6, 6-И1	ВНИИЭТО	То же	27	То же	То же	3	600	600	0,13–0,50	200	250
5	ННВ9-5-И1	ВНИИЭТО	Изготовлены опытные образцы	35	То же	То же	4	900	500	0,13–0,50	200	250
6	ННВ-10-П ННВ6, 10И2	ВНИИЭТО	То же	35	То же	То же	4	600	1000	0,13–0,50	200	500
				50	То же	То же	4	600	1000	0,13–0,50	200	500

№ п/п	Тип установки	Разработчик	Изготовитель	Параметры							максимальные размеры инструментов, мм	
				мощность, кВт	тип испарителя	система зажигания дуга разряда	количество испарителей	рабочая камера		скорость нанесения покрытия, мкм/мин		
								диаметр	высота			
7	Универсальная установка ННВ 6.6 И1	ВНИИинструмент	То же	50	Электродуговой	Электронная	3	700	700	0,3	500	500
8	«Юнион» УРМ 3.279, 048	НПО «Ригл»	Заводы Миньэлектронпрома	60	Электродуговой	Электротрехэлектродная	2	600	600	0,50–0,80	30	200
9	ВУ-2Б	Завод оптического машиностроения (г. Сморгонь)	Завод оптического машиностроения (г. Сморгонь)	20	То же	То же	2	500	500	0,30–0,50	60	200
10	ВУ 1600 М	То же	То же	50	Магнетронный	–	6	1600	2000	–	700	1700
11	ВУ 1100	То же	То же	60	То же	–	2	1100	1900	–	900	1700
12	ВУ «Алмаз»	То же	То же	50	Магнетронный, дуговой, электроннолучевой	Электронная	4	1200	1200	–	1000	1000
13	ВУ 2МБС	То же	То же	40	То же	То же	3	700	776	0,6	200	200
14	GUADRA 500 TM	НПФ «Элан-Практик»*	То же	30	Магнетронный	–	4	600	500	–	400	200

* НПФ «Элан-Практик» в последнее время разработала новые перспективные установки нанесения нанокompозитных покрытий УНИП 500НК; УНИП 800; УНИП 900; УНИ Coat 600; УНИ Coat 600 SL.

При высокой скорости формирования покрытия очень сложно поддерживать выбранные параметры режима, в частности температуру подложки. Поэтому для обеспечения высокого качества покрытий установку «Юнион» следует оснастить системой автоматического поддержания параметров процесса.

В настоящее время широко используются установки, разработанные СКБ Саратовского завода электротермического оборудования совместно с ВНИИЭТО, особенно модернизированные установки типа ННВ. В установке ННВ6.6-И1 по сравнению с установкой «Булат-3Т» увеличена скорость достижения вакуума, повышена нагрузка на шпиндель, что позволило увеличить массу садки; применены более надежные и меньших габаритов вакуумметры, увеличена (в 10 раз) мощность двигателя поворотного стола, введена плавная регулировка напряжения высоковольтного источника питания и частоты вращения стола, расширены технологические возможности установки.

Для малогабаритного инструмента в мелкосерийном производстве может быть рекомендована установка ВУ-2Б.

При эксплуатации установок с холодным катодом необходимо контролировать температуру обрабатываемого инструмента в ходе нанесения покрытия, что особенно важно при упрочнении инструмента и оснастки из быстрорежущих и других инструментальных сталей. В настоящее время установки «Булат», ННВ комплектуются оптическими пирометрами «Смотрич». Однако из-за капельной фазы в рабочем пространстве вакуумной камеры и загрязненности смотрового окна продуктами эрозии катода показания пирометра зачастую не соответствуют истинной температуре обрабатываемых деталей.

Поэтому необходимо найти эффективный способ контроля температуры поверхности подложки в процессе нанесения покрытий. Эту проблему разрабатывает ряд организаций и предприятий страны, в частности ООО «Тимол» разработало и внедрило в серийное производство инфракрасные пирометры серии КМ2 для высокоточного измерения температуры поверхности подложки в вакууме непосредственно в процессе нанесения покрытий.

В настоящее время способ КИБ наиболее широко применяется для реактивного нанесения покрытий из таких твердых материалов,

как нитриды, карбиды и окислы титана, циркония, хрома и других металлов. В результате нанесения покрытий стоимость металлорежущего инструмента повышается в 2–5 раз в зависимости от типа обрабатываемого материала, режимов обработки и материала покрытия. Свойства покрытий зависят от режимов их получения, которые должны выбираться конкретно для каждого типа инструмента [4].

Поверхности изделий очищаются от загрязнений. Эта обработка преследует несколько целей. Во-первых, в результате эффекта ионного распыления достигается более высокая степень очистки поверхности; во-вторых, высокая плотность ионного потока в процессе обработки вызывает за счет передачи энергии интенсивный разогрев изделий. Повышение температуры способствует улучшению адгезионных характеристик наносимых впоследствии покрытий. В результате такой обработки на поверхности изделий формируется тонкий переходный диффузионный слой между подложкой и покрытием.

Изменение физических свойств изделия в результате ионной обработки является функцией параметров облучения – плотности ионного тока и ускоряющего напряжения.

Такая зависимость обусловлена перестройкой при поверхности области изделия за счет напыления ее атомами титана, формирования тонкого переходного слоя на поверхности и изменения состояния его кристаллической решетки. Совокупность этих факторов определяет наличие и величину механических напряжений, возникающих впоследствии на границе раздела покрытие – изделие. Ионное облучение не только приводит к очистке поверхности изделия, его разогреву и образованию переходного слоя, но и в значительной степени изменяет свойства самого изделия.

Микротвердость покрытия TiN, нанесенного на сталь У8, имеет наименьшее значение в области, прилегающей к границе раздела покрытие – подложка, и возрастает с удалением от нее. На расстоянии 3 мкм от границы микротвердость равна 12,7 ГПа, 5 мкм – 21,0 ГПа. Дальнейшее увеличение расстояния от границы не приводит к изменению значений микротвердости.

Покрытия из нитрида титана, получаемые по технологии КИБ, формируются при обязательном контроле таких технологических параметров, как ток горения дуги, величина напряжения, давление

технологического газа, температура подложки. Варьирование этих параметров приводит к изменению характеристик плазменного потока, условий его конденсации на поверхности изделия, последующего роста пленки и, как следствие, к образованию покрытий с различными свойствами.

По мере увеличения давления активного газа от $1,3 \cdot 10^{-1}$ до 1,3 Па уменьшается уровень микроискажений решетки, растет ее параметр, приближаясь к значениям, характерным для нитрида титана стехиометрического состава ($a = 0,42$ нм). Формирование покрытия стехиометрического состава происходит при более равновесных условиях. Это приводит к снижению хрупкости при достаточно высоких значениях температуры, что обеспечивает увеличение стойкости инструмента.

Следует отметить, что оптимальное значение давления реакционного газа в рабочей камере должно определяться в каждом конкретном случае. Его величина зависит от состава катода и технологических параметров определенной установки.

Рост значений тока горения дуги в первую очередь приводит к изменению плотности ионного тока в плазме. В результате изменяется скорость осаждения покрытия и его физические свойства. При различных значениях тока горения дуги в пределах 60–120 А (установка ВУ-1Б, материал катода – титан) плотность тока составляет 3,1–9,5 мА/см².

Зависимость скорости охлаждения покрытия от величины тока горения дуги носит линейный характер, в то время как постоянная кристаллической решетки покрытия и полуширина дифракционных максимумов изменяются нелинейно. Такое различие вызвано тем, что скорость осаждения является линейной функцией плотности ионного тока и изменение остальных параметров обусловлено изменением стехиометрического состава покрытия за счет роста концентрации в нем атомов титана.

Анализируя изменение стойкости покрытий из нитрида титана, особо следует остановиться на росте капельной фазы. Известно, что последняя образуется в результате перегрева локальных областей катода, присутствия в нем газовых включений и т. д. Основным технологическим параметром, приводящим к росту доли капельной

фазы, является величина тока горения дуги. Есть определения доли площади, занятой капельной фазой от тока. При этом следует отметить, что по мере увеличения тока горения дуги не только изменяется общая площадь поверхности, занятой каплями, но и происходит их перераспределение по размерам. В результате такого перераспределения с ростом тока горения дуги увеличивается доля крупных капель (8–12 мкм). Так, при $J = 90$ А капли имеют размер 1–6 мкм, при $J = 120$ А – 3–9 мкм, при $J = 140$ А – 6–12 мкм.

Присутствие капельной фазы является наиболее существенным недостатком метода КИБ, так как капли служат источниками локальных напряжений в покрытиях и наиболее вероятными местами, с которых начинается их разрушение. Выбор технологических режимов, при которых образование капельной фазы минимально, должен производиться с учетом технологических параметров установки и свойств материала катода.

Осаждение покрытия происходит при повышенных температурах (200–600 °С). Это способствует получению покрытий, однородных по составу, структуре и свойствам. Температурные условия не являются постоянными в процессе осаждения покрытия и изменяются со временем в зависимости от температуры разогрева изделия во время ионной обработки.

Изменение температурного режима в процессе осаждения приводит к различным условиям роста пленки в каждый конкретный момент, что может вызвать повышение дополнительных напряжений и привести к преждевременному разрушению покрытия. Оптимальный режим нанесения покрытия, при котором изменения температуры будут минимальными, выбирается в зависимости от технологических параметров установки и массы изделия.

Правильный выбор режимов нанесения покрытия позволяет значительно увеличить срок службы различных деталей, машин и инструментов. Так, нанесение покрытия из нитрида титана на резцы, изготовленные из различных марок быстрорежущей стали, значительно увеличивает их износостойкость.

Характерной особенностью инструмента с покрытием является возможность его дальнейшего использования после переточки.

В Научно-производственной организации ВПТИ Тяжмаш электроупрочнение инструмента и оснастки осуществляется на установках типа «Булат». Разработаны технологические процессы нанесения износостойких покрытий на установках ИЭТ-8-И1, ИЭТ-8-И2, «Булат-3Т», ВУ-2Б.

Результаты испытаний режущего инструмента из быстрорежущей стали Р6М5 с покрытием из TiN показали повышение стойкости резцов, фрез, сверл в среднем на 100 % при незначительном разбросе данных. Промышленные испытания упрочненного инструмента, проведенные на Сестрорецком инструментальном заводе Минстанкопрома, Невском машиностроительном заводе Минэнергопрома, ЛПЭО «Электросила» и ряде других предприятий Минэлектротехпрома, показали увеличение стойкости режущего инструмента с покрытием из TiN по сравнению с непокрытым в 1,8–4,0 раза.

Установки типа ННВ-6.6-И1 успешно эксплуатируются на Московском инструментальном заводе, заводе «Фрезер» и других предприятиях.

В отличие от электродуговых испарителей, обладающих в значительной мере изотопным разлетом продуктов генерации и имеющих невысокий коэффициент использования массы и нерегулируемый фазовый состав продуктов генерации, плазменные ускорители обеспечивают формирование сфокусированных, практически полностью ионизированных и ускоренных независимо от технологического объекта плазменных потоков. Вследствие этого при равных значениях электрической мощности плазменные ускорители обладают более высокой производительностью, а более высокая степень ионизации плазменного потока обеспечивает гибкое управление потоком и более эффективное протекание процессов синтеза. Кроме того, в отличие от электродуговых испарителей плазменные ускорители обеспечивают осуществление процесса конденсации с высокой энергией ионов на любые изделия, в том числе и выполненные из непроводящих материалов, а также формирование слоев непроводящих материалов на изделиях без приложения к ним ускоряющего потенциала.

Используемый в установках типа «Пуск» так называемый холловский торцевой эрозионный плазменный ускоритель представляет собой коаксиальную систему принудительно охлаждаемых электродов

— центральный катод с торцевой рабочей поверхностью, выполненный из материала, переводимого в разряд в плазменное состояние, наружный медный анод, выполненный в виде конического сопла, и соленоид, при помощи которого на объем ускорителя накладывается внешнее аксиально-расходящееся магнитное поле (рис. 23).

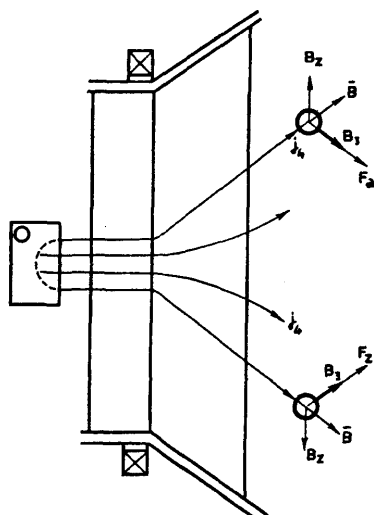


Рис. 23. Ход силовых линий магнитного поля в холловском торцевом ускорителе

Процесс нанесения износостойких покрытий заключается в переводе наносимого материала, например титана, с помощью вакуумного сильноточного дугового разряда в плазменное состояние, автосепарации и ускорении плазменного потока (в результате взаимодействия с наложенным на плазму магнитным полем) в направлении покрываемых изделий, обеспечении плазмохимической реакции с подаваемым в камеру реактивным газом, например азотом, где ионы плазменного потока дополнительно ускоряются в результате приложения к изделиям отрицательного потенциала.

При работе ускорителя разряд диффузионно распределен по поверхности анода, и этот электрод не эродирует. Материал, образующий плазменную струю, выходящую из ускорителя через срез анода, испаряется с интегрально холодной и твердой поверхности

катода в катодных микропятнах в виде так называемых катодных микроструй. В качестве рабочих веществ используются различные проводящие вещества (металлы, сплавы и т. д.). Выходящая из ускорителя плазменная струя может вступать в плазмохимическую реакцию с рабочим газом и конденсироваться на различных поверхностях с образованием слоев соответствующих материалов.

При работе в режиме генератора (при выключенной магнитной катушке) катодные пятна удерживаются на торцевой рабочей поверхности катода с помощью экрана, охватывающего с зазором боковую поверхность электрода. В катодных микропятнах, число которых пропорционально току и которые хаотически перемещаются по поверхности катода со скоростью от нескольких десятых до единиц метров в секунду, плотность тока составляет 10^6 – 10^7 А/см при величине тока в пятне от единиц до сотен ампер (в зависимости от материала катода). При этом локальная плотность потока мощности в микропятне достигает 10^7 – 10^9 Вт/см², что обуславливает высокую эффективность генерационных процессов плазмы материала катодов, изготовленных из любых, в том числе тугоплавких, проводящих материалов. В стационарном режиме горения ток мощности в катод должен снижаться принудительным охлаждением, обеспечивающим поддержание достаточно низкой средней по поверхности рабочей температуры электрода.

Скорость эрозии (расход) m катода регулируется изменением силы тока $m = \mu I$, где коэффициент пропорциональности μ в зависимости от материала составляет $10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$ г/к.

Режим плазменного ускорителя реализуется при наложении на объем ускорителя внешнего аксиально расходящегося магнитного поля (при включении электромагнитной катушки). В таком режиме работает установка «Пуск-87».

Применение холловского торцевого эрозийного плазменного ускорителя позволяет:

- сфокусировать плазменный поток;
- значительно повысить его ионизацию;
- повысить энергию ионов в результате их дополнительного ускорения;
- повысить КПД использования массы;

- значительно (в 5–10 раз) уменьшить количество микрокапельной фазы (явление автосепарации), ухудшающей качество покрытий;
- повысить стабильность горения дуги;
- наносить покрытия на диэлектрические подложки без приложения к ним высокочастотного потенциала;
- наносить диэлектрические покрытия (например, окись алюминия).

В технико-экономическом плане все это позволяет увеличить скорость роста покрытия от 0,1–0,2 до 0,5–1 мкм/мин, что вместе с увеличением количества одновременного покрытия деталей повышает производительность оборудования в десятки раз при обеспечении как минимум равного качества покрытий, хотя имеются физические предпосылки (большой процент ионизации, меньший процент микрокапельной фазы и др.) для создания более качественных покрытий.

Для ускорения ионов до высоких энергий с целью очистки поверхности покрываемых деталей в результате распыления бомбардирующими ионами между этими деталями и электродами ускорителя с помощью автономного регулируемого источника создается напряжение до 1 кВ. Перед поверхностью конденсации установлен газовый коллектор с отверстиями, обеспечивающий регулируемую подачу реакционных газов для проведения плазмохимических реакций при формировании покрытия из веществ сложного состава.

С помощью холловского торцевого эрозионного плазменного ускорителя можно получать качественные покрытия как на обрабатываемом инструменте, так и на деталях узлов трения. Холловский с холодными расходимыми катодами ускоритель был заложен в основу установки «Пуск-87-1», разработанной в НИИТавтопроме.

- Характерные параметры ускорителя изменяются в диапазонах:
- электрическая мощность $N_э = 1–10$ кВт;
 - напряжение горения дуги $V = 20–50$ В;
 - ток дуги $J = 5–600$ А;
 - плотность ионного тока в струе $\gamma_i = 0,01–0,1$ А/см²;
 - скорость конденсации $V_k = 0,01–0,1$ мкм/с.

НПО «НИИ Тракторсельхозмаш», НПО «ЦНИТА» и заводами топливной аппаратуры выполнены работы по внедрению ионно-плазменной технологии упрочнения плунжеров распределительных механизмов.

тельных топливных насосов НД-21/4 и НД-22/6. Разрабатывается технология получения износостойких покрытий с нагревом деталей не выше 200 °С, в частности с использованием установок типа «Плазменный котел». Решение этой проблемы позволит существенно расширить номенклатуру упрочняемых методом вакуумной ионно-плазменной технологии деталей двигателей, тракторов и сельскохозяйственных машин [3].

5.10. Электронно-лучевое плазменное напыление. Электронно-лучевые методы и технологии нанесения покрытий. Основные технические характеристики электронно-лучевых установок. Физические процессы генерации плазменных потоков при электронно-лучевом испарении

Одним из путей решения проблемы нанесения качественных защитных покрытий в вакууме является применение разработанного в Институте металлургии им. А.А. Байкова РАН способа электронно-лучевого плазменного напыления (ЭЛПН), заключающегося в использовании несамостоятельного электрического заряда в парах испаряемого металла, ионизированного электронным лучом. С помощью ЭЛПН можно получать ионизированный поток пара с регулируемой энергией ионов в широком диапазоне за счет подачи на подложку отрицательного потенциала смещения различной величины.

Основой испарителя служит электронно-лучевая система с термоэлектронным кольцевым катодом, с которого эмитируются электроны, ускоряются до величины приложенного потенциала и бомбардируют поверхность металла, приводя к испарению последнего в результате нагрева. Часть испаренных атомов ионизируется при столкновении с электронами. При определенной скорости испарения между поверхностью и кольцевым катодом достигается такая плотность пара, что происходит пробой промежутка катод – анод. В результате работа испарителя переводится в режим несамостоятельного разряда, характеризующегося большим током и относительно малым падением напряжения в промежутке анод – катод из-за относительно высокой плотности пара в пространстве между

катодом и анодом в результате их соударения с ионами. Поток пара состоит из ионов, возбужденных атомов и вторичных электронов, образующихся при столкновении первичных электронов с атомами пара. Таким образом, при ЭЛПН конденсация потока пара происходит в присутствии ионов испаряемого металла, энергию которых можно регулировать за счет величины подаваемого на подложку отрицательного потенциала смещения U_{CM} , а степень ионизации — напряжением и током разряда, а также парциальным давлением и потенциалом ионизации испаряемого металла. Метод позволяет наносить с высокой производительностью чистые металлы, а также тугоплавкие соединения, если испарительное устройство снабжается кольцевым коллектором для ввода в плазму испаряемого металла активного газа.

В отличие от известных электродуговых методов испарения, реализованных в установках типа «Булат» и «Пуск», при ЭЛПН расходуемым электродом является не катод, а анод. Это позволяет полностью избавиться от капельной фазы за счет диффузионного пятна, покрывающего всю плотность анода (испаряемого металла). К катоду и аноду электронной пушки от источника питания подводится высоковольтное напряжение. В зависимости от типа пушки оно составляет 5–60 кВ.

Электроны после прохождения электрического поля с разностью потенциалов U_o ускоряются и приобретают кинетическую энергию E_k

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 = e U,$$

где m , V , e — соответственно масса, скорость и заряд электрона.

Например, проходя через поле с напряжением 1 В, электроны приобретают скорость $V_o = 595$ м/с. Энергия атомов в потоке невелика и составляет 0,2–0,3 В, степень ионизации частиц 0,05–0,1 %.

Для повышения производительности и стабилизации процесса испарения целесообразно на ионизированный поток металлического пара накладывать продольное магнитное поле. Работа в режиме низковольтного несамостоятельного разряда дает высокую степень ионизации потока пара, приближающуюся к 100 %. В установках, работающих по схеме испарителя с анодной формой дуги, реализуются высокие мощности разряда, достигающие 10 кВт. Практи-

чески полностью ионизированный поток пара позволяет получать покрытия с высокой адгезионной и когезионной прочностью без дополнительного нагрева изделия.

Способ ЭЛПН с применением напуска реакционного газа в вакуумную камеру в процессе напыления получил название РЭП (реакционное электронно-лучевое плазменное), на базе которого были созданы опытно-промышленные и промышленные установки типа ЭПН-1, ЭПН-3, ЭПН-12.

Установка ЭПН-12 имеет горизонтально расположенную вакуумную камеру, испаряемый материал в виде штабика подается в вольфрамовую втулку-тигель, помещенную в водоохлаждаемый корпус, к которому подводится анодное напряжение.

Процессом управляют с пульта, соединенного с высоковольтным источником питания (ВВА-9) и контрольно-регулирующей аппаратурой. Режущий инструмент или детали оснастки монтируют на специальном приспособлении, позволяющем равномерно вращать изделия в процессе напыления.

Технические данные установки ЭПН-12

Установленная мощность, кВт	34
Размеры рабочего пространства камеры, мм:	
диаметр	1200
длина цилиндрической части	1500
Объем вакуумной камеры, м ³	1,7
Рабочее давление, Па	$1,6 \cdot 10^{-2}$ — $6,7 \cdot 10^{-4}$
Скорость нанесения покрытия, мкм/мин	0,2—1
Температура изделий в процессе напыления, t °С	500—700
Напряжение, В:	
питающей сети	380
на электродах ионизации	3000
на аноде испарителя	1500
Количество позиций	5
Максимальный диаметр обрабатываемого инструмента, мм	400
Ориентировочная производительность в смену, шт.:	
при обработке концевых фрез	100—150
при обработке прорезных фрез	200—300

Габаритные размеры, мм	4500×4500×2750
Масса (без источников питания и пультов), кг	2500
Общая масса, кг	5000

Более производительная установка ЭПН-16 с 16 позициями позволяет обрабатывать в смену до 2000 шт. мелкокоразмерного инструмента.

Установки типа ЭПН внедрены в инструментальном производстве ряда машиностроительных предприятий, в том числе на Александровском электромеханическом заводе. Срок службы инструмента с покрытием увеличивается в 2–2,5 раза.

Фирмой Simitomo Denki Kogno (Япония) разработан метод Golden Ace, аналогичный методу РЭП. Стойкость режущих пластин благодаря применению этого метода повысилась более чем в 5 раз, а срок службы резцов, сверл, концевых и червячных фрез увеличился в 3–8 раз. На основе метода Golden Ace фирма Ulvac Corporation (Япония) разработала и поставила в разные страны более 20 установок для нанесения покрытий. Их применяют японские компании Senoike Tooln Mitsubishi, а также Durrenbery (Германия), Samputensilli (Италия), General Magnaplate (США).

При ЭЛПН были исследованы процессы испарения и конденсации титана и хрома, а также структура, фазовый состав и свойства образующихся на стальных подложках покрытий из нитридов, окислов или оксикарбидов этих металлов в зависимости от энергетических параметров реакционного ЭЛПН (напряжения U и тока J несамостоятельного разряда в парах испаряемого металла) при различных парциальных давлениях азота, кислорода или углекислого газа. Параметры режима нанесения покрытий изменяли в следующих пределах: U от 400 до 500 В, J от 2 до 3,5 А и парциальное давление реактивного газа $P = 0,2 \cdot 10^{-4} \cdot 133,322$ Па, так как при повышенных P происходит подача несамостоятельного разряда в парах металла разрядом газа. Плотность паров металла в межэлектронном пространстве испарителя увеличивается с повышением U и уменьшается с введением активного газа в металлическую плазму. Увеличение коэффициента объемной ионизации атомов газа преимущественно обусловлено повышением U и в меньшей степени изменением J . Возникающий при ионизации реакцион-

ного газа дополнительный тлеющий разряд поддерживается при данном парциальном давлении газа только при работе основного несамостоятельного разряда в парах металла. Поскольку парциальное давление реакционного газа невелико, то, по-видимому, все молекулы его, поступающие через кольцевой натекаТЕЛЬ в металлическую плазму, диссоциируют в результате столкновений и температурного воздействия плазмы, а часть их ионизируется. При реакционном ЭЛПН процесс образования прочных связей при формировании тугоплавких соединений в значительной степени активирован из-за поступления на поверхность концентрации ионов и возбужденных атомов как металлического пара, так и реакционного газа. В результате высокой эффективности протекающей реакции взаимодействия атомов титана и азота даже при комнатной температуре подложки происходит образование покрытий TiN, но структура такого покрытия очень мелкодисперсная. Получение покрытий из тугоплавких соединений стехиометрического состава определяется отношением величины P реакционного газа к скорости конденсации атомов металла. Например, покрытие TiN стехиометрического состава начинает осаждаться только в том случае, если коэффициент азотирования $K > 1$, т. е. когда плотность потока атомов и ионов азота, поступающих на подложку, равна или превышает плотность потока конденсирующихся частиц.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, титановые покрытия, осаждаемые при $P_{N_2} = 0$ и оптимальных параметрах разряда, состоят из титана α -модификации, имеющего структуру А-3 гексагональной плотной упаковки. При этом текстуры в покрытии не наблюдается. Кристаллиты напыленного покрытия имеют размер порядка двух микрон. Структура поверхности титанового покрытия носит ярко выраженный гомогенный характер, которому соответствует микротвердость $HV = 200$. С увеличением парциального давления азота в процессе напыления титана микротвердость покрытия повышается, достигая $HV = 2000$, в то время как размер зерна уменьшается. Скорость концентрации покрытия TiN при этом ~ 1 мкм/мин. Металлографические исследования поперечных шлифов образцов с покрытием, напыленным при оптимальных режимах, испытания на микротвердость показали, что покрытия имеют три зоны: кон-

тактирующее с поверхностью подложки чисто титановое покрытие (α -Ti), переходный слой (α -Ti-TiN) и основное рабочее покрытие. При пониженных температурах подложки покрытие имеет столбчатую структуру и повторяет микрорельеф поверхности подложки. Сколы в покрытии после испытания режущего инструмента являются вытянутыми и ограничены границами кристаллов преимущественно вдоль направления механической обработки поверхности подложки, т. е. границы сколов покрытий соответствуют местам наиболее слабых связей между кристаллами. При повышенных температурах подложки покрытия растут более плотные и менее пористые. Для повышения износостойкости покрытий прежде всего необходимо исключить условия образования ярко выраженной столбчатой структуры, т. е. напыление необходимо проводить при повышенной температуре подложки с целью получения более равновесной структуры покрытия. При напылении же на стальные подложки с низкой температурой отпуска требуется обеспечивать высокий класс обработки поверхности детали, на которую наносится покрытие [3].

Существенное влияние на работоспособность покрытий и прочность их сцепления с подложкой оказывает высокий уровень термических напряжений, возникающий из-за разницы коэффициентов линейного термического расширения материалов подложки и покрытия. Установлено, что микротвердость покрытий нитрида титана на стали Р6М5 после напыления и последующей выдержки при комнатной температуре снижается и через 10–12 суток устанавливается постоянное значение, что обусловлено релаксацией термических (сжимающих) напряжений в результате пластической деформации поверхностных слоев металлической подложки. Поэтому с целью уменьшения напряжений в покрытиях и повышения их износостойкости целесообразно между покрытием нитрида титана стехиометрического состава и подложкой создавать переходный компенсационный слой титана с постоянным увеличением в нем содержания фазы TiN вплоть до 100 %-ного TiN.

Аналогичные закономерности формирования структуры, изменения микротвердости и других свойств покрытий наблюдаются при испарении хрома и напуске таких активных газов, как азот, кислород или углекислый газ. При оптимальных режимах реакционно-

го ЭЛПН микротвердость полученных покрытий в виде соединений CrN, Cr₂O₃ или оксикарибидов хрома составляла соответственно HV = 1100, 2600 и 1300. Испытания покрытий, полученных способом ЭЛПН, показали следующее. Режущие свойства сверл, прорезных и концевых фрез, резцов, зенкеров, разверток, метчиков и зубообразующего инструмента с износостойкими покрытиями окиси хрома и нитрида титана определялись при обработке сплавов марок О8Х-17Н13М2Т, 12Х18Н10Т, 3ОХГСА, 45, ОХ23Н28М3Д3Т, 50, 20ХНЗА, БрХ08, АМц, АМг-6 и др. При точении режущие свойства инструмента с покрытием оценивались в сравнении с резцами из стандартной стали марки Р18, а при обработке многолезвийным инструментом – развертками, фрезами, сверлами, метчиками – в сравнении с инструментом из тех же быстрорежущих сталей без покрытий. Толщина покрытий, осаждаемых на режущие кромки инструментов, составляла 5–15 мкм при микротвердости HV = 1500–3000 Па.

Произведенным испытаниям подвергались крупные партии инструмента из быстрорежущих сталей марок Р6М5, Р18, Р6М3, Р9К5 и т. д. Результаты испытаний показали, что в зависимости от обрабатываемого материала и применяемого инструмента стойкость увеличивается в 1,5–5,3 раза. При этом напыление подобных покрытий позволяет заменить без снижения стойкостных свойств инструмент из стали марки Р18 инструментом из стали марки Р6М5 с высокотвердым покрытием, причем режущая стойкость инструмента из стали марки Р6М5 с покрытием в 1,5–2 раза выше стойкости инструмента из стали марки Р18 без износостойкого покрытия. Трехгранные и четырехгранные твердосплавные пластины ТТ7К12 испытывали при обработке углеродистой стали марки 50 на токарно-винторезном станке. Исследования показали, что стойкость пластин с покрытием из TiN в 4–5,3 раза выше, чем у пластин без покрытия, при скорости резания 40 м/мин, подаче 0,4 мм/об и глубине резания 1 мм.

Исследованиями сравнительной стойкости твердосплавных пластин ВК6 (с покрытием TiN и без него) при обработке труднообрабатываемых материалов титанового сплава ВТ 14 и высокопрочной стали марки СП28 установлено, что стойкость пластин с покрытием выше в среднем в два раза при обработке сплава марки

ВТ 14 и в 4 раза при обработке стали марки СП28. Титановый сплав марки ВТ 14 обрабатывали при скорости резания 40–50 м/мин, а сталь марки СП28 – при 84 м/мин.

5.11. Ионно-лучевое модифицирование поверхности

В последние годы резко усилился интерес к ионно-лучевому модифицированию поверхностей, предполагающему применение ионно-лучевой обработки (ИЛО) покрываемой детали. Бомбардировка пучками ионов поверхности подложки до осаждения покрытия позволяет очистить ее от загрязнений, активировать. Облучение в процессе осаждения или после нанесения покрытия дает возможность целенаправленно изменять его химический состав, а также структурно-фазовое состояние. Использование высокоэнергетических ионных пучков ($E \sim 10^3 \div 10^4$ эВ) позволяет сформировать в покрытии состояние, не достижимое при других способах получения.

5.11.1. Оборудование

Установки ионной имплантации различаются по конструкции и компоновке отдельных систем, по типу применяемых ионных источников и приемных камер, величинам генерируемого ионного тока, достижимой энергии ионов и дозам вводимой примеси. На современном этапе сложились три основных типа имплантационных установок: малых и средних доз; больших доз с интенсивными ионными пучками; высокоэнергетических. Установки малых и средних доз характеризуются пучками интенсивностью от единиц до 0,5–0,8 мА. В сильноточных установках больших доз ионный пучок достигает нескольких миллиампер (1–20 мА). Оба типа установок работают в области энергий от 30 до 200 кэВ. В установках третьей группы достигаются энергии 1 МэВ и более [4].

Установка для ионной имплантации, как правило, состоит из ионного источника, масс-сепаратора, системы ускорения, системы сканирования пучка, камеры обработки деталей и вакуумной системы. Представителями отечественного оборудования являются установки для ионного легирования типа «Везувий».

В простейшем случае ионно-лучевая установка состоит из ионного источника и приемной камеры, в которой устанавливаются обрабатываемые детали или заготовки. Основными узлами ионного источника являются ионно-оптическая система и разрядная камера, в которой происходит ионизация газообразного рабочего вещества. Последнее может быть получено испарением, сублимацией, распылением и другими способами.

Давление рабочего газа в камере обычно составляет 10^{-2} – 10 Па. Напряжение между катодом и анодом обычно составляет около 50 В. Ионы, эмитируемые источником, обычно имеют энергию порядка 10^{-1} – 10^3 эВ с разбросом не более 5–10 эВ.

Наиболее типичными параметрами установок для имплантации являются следующие: $E = 20$ – 200 кэВ, ионный ток $I = 0,5$ – 5 мА, давление остаточных газов в приемной камере $P = 10^{-4}$ Па, температура обрабатываемой детали $t = 20$ – 600 °С. На этих установках можно обрабатывать детали размером от 10 до 10^3 мм. Типичная доза облучения $D = 10^{17}$ ион/см².

Разработаны высокоинтенсивные источники, испускающие непрерывные пучки ионов азота с $I < 200$ мА при $E = 40$ кэВ и $I < 400$ мА при $E = 20$ кэВ. В университете штата Колорадо (США) созданы источники, генерирующие ионные пучки диаметром 100 мм с $E = 80$ кэВ и $I = 50$ мА. Плотность тока при обработке может достигать $J = 1,5$ мА/см². Температура поверхностного слоя облучаемой детали при бомбардировке высокоинтенсивным пучком может резко увеличиваться. При облучении в течение 11 с коррозионно-стойкой стали пучком ионов азота с $E = 60$ кэВ, $J = 1,5$ мА/см² температура возрастает до 450 °С, при бомбардировке стали пучком N_2^+ с $E = 60$ кэВ, $J = 0,7$ мА/см² в течение 5 мин ($D = 1,3$ ион/см²) температура образцов достигала 800 °С.

При традиционных для ионной имплантации режимах ($E = 20$ – 200 кэВ), $J = 10^0$ – 10^1 мА/см², $T = 20$ °С величина $R_p = 10^{-2}$ – 10^{-1} мкм. Анализ экспериментальных данных показывает, что при $\gamma \sim 10^{17}$ – 10^{18} ион/см² максимальная концентрация имплантированного элемента составляет величину порядка 10^0 – 10^1 ат. %.

С помощью ионно-оптической системы происходит извлечение ионов из плазмы, их ускорение и формирование направленного ионного пучка (луча).

Существуют и другие типы ионных источников, в том числе с высокой энергией ($E > 10^4$ эВ).

В общем случае ионно-лучевая установка содержит также масс-сепаратор, позволяющий извлечь из ионного пучка, генерированного источником, ионы определенной массы; линейный ускоритель (для получения ионов с $E > 50$ кэВ); систему сканирования пучка.

5.11.2. Схемы (разновидности) процессов

Описанные выше установки позволяют проводить ИЛО до или после осаждения покрытия. Однако наиболее целесообразно совмещение процессов осаждения и бомбардировки ионным пучком в одной установке. Применяются две основные схемы осаждения покрытия с одновременным облучением подложки пучком ионов.

Первая схема предусматривает облучение мишени ионным пучком, формируемым источником, распыление ее и осаждение продуктов распыления на подложке с одновременной бомбардировкой ионным пучком, испускаемым вторым ионным источником. Ионные пучки при этом могут иметь разные энергию и интенсивность, например, первый источник испускает пучок ионов Ar^+ с $E = 1,5$ кэВ, второй источник — пучок ионов N_2^+ с $E = 10\text{--}100$ эВ. Давление в рабочей камере составляет до осаждения покрытия $6\text{--}10^{-6}$ Па, в процессе осаждения — 10^{-4} Па. Предусмотрены изменение угла падения ионов на распыляемую алюминиевую мишень и подложку из сапфира, а также нагрев последней до 700 °С. Скорость осаждения покрытия из Al составляла величину порядка 10^{-1} нм/с.

Вторая схема предполагает размещение источника ионов в рабочей камере установки для получения покрытий методом электронно-лучевого испарения. При облучении электронным пучком происходит испарение материала из испарителя, пар распространяется по направлению к обрабатываемой детали, укрепленной на подложкодержателе, и конденсируется на ней. Одновременно пучок ионов бомбардирует поверхность растущего покрытия.

Давление в камере, необходимое для работы ионного источника, обычно составляет $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ Па, что вполне соизмеримо с давлением параметров испаряемого материала при получении покрытия.

Подобную установку используют для нанесения на поверхность стали покрытия нитрида титана.

В результате откачки в камере создавалось разрежение $P = 6,7 \cdot 10^{-5}$ Па. При осаждении покрытия давление увеличилось до уровня $P = 1,3 \cdot 10^{-3} - 1,3 \cdot 10^{-1}$ Па.

Получают пленку (пленками называют тонкие покрытия толщиной $n < 1$ мкм) VN с кубической структурой испарением и конденсацией паров бора с одновременной бомбардировкой покрываемой детали пучком ионов азота с $E = 0,5 - 5$ кэВ. Данный способ позволяет получать пленки с гладкой поверхностью и высокой твердостью.

Пленки Al_2O_3 и AlN наносили на подложки из Si или сапфира с применением микроволнового источника ионов реактивного газа и источника пуска. Микроволновый ионный источник характеризуется очень высокой плотностью плазмы в разрядной камере и высокой эффективностью экстракции ионов. Напряжение на вытягивающем электроде источника достигало 3+15 кВ. Пучок ионов (в основном молекулярных) фокусируют с помощью электромагнитных линз и затем замедляют. Энергия ионов снижается при этом до $10 - 10^2$ эВ. Основным преимуществом данного способа является низкая температура формирования соединений, что обусловлено высокой кинетической энергией и ионизацией взаимодействующих частиц. Кроме того, данный способ позволяет независимо варьировать в широком интервале параметры кластерного и ионного пучков. Получены пленки AlN и Al_2O_3 с высокими термической стабильностью и коррозионной стойкостью. В ряде случаев пленка AlN имеет аморфную структуру.

Покрытия могут быть получены ионно-лучевым осаждением, т. е. осаждением ионов из пучка, испущенного ионным источником и при необходимости подвергнутого сепарации. Разработан способ формирования алмазоподобного углеродистого покрытия на твердом сплаве WC-Co. Покрытие наносят, облучая подложку пучком ионов $^{12}C^+$ с $E = 500$ эВ и $J = 1$ мА/см². Скорость осаждения составляет приблизительно 0,3 нм/с. Толщину покрытия варьируют от 5 до 7,5 мкм.

Все способы ионно-лучевого модифицирования покрытий можно разделить на две основные группы. К первой относятся способы, заключающиеся в осаждении материала с одновремен-

ным облучением растущего покрытия ионным пучком, ко второй – способы, в которых ИЛО и процесс осаждения производятся последовательно. В некоторых случаях для получения покрытия достаточно лишь одной ИЛО.

5.11.3. Осаждение с одновременной бомбардировкой пучком ионов

Способ осаждения с одновременной бомбардировкой пучком ионов используется для получения покрытий из Si_3N_4 осаждением Si и бомбардировкой подложки ионами азота с $E = 630$ эВ. В настоящее время известно о применении этого метода для нанесения покрытий из нитридов и оксидов.

Известно о формировании покрытия Cu-O при осаждении из пара Cu и облучении подложки пучком ионов O_2^+ с $E = 100$ эВ, причем таким образом можно получить оксиды CuO, Cu_2O , а также метастабильную фазу Cu_5O_4 .

Покрытие TiN наносит на стальные образцы реактивным осаждением паров Ti в атмосфере N_2 с одновременным облучением пучком ионов N_2^+ с $E = 30$ кэВ или ионов Ti^+ с $E = 40 + 190$ кэВ. Полученные покрытия отличаются от нанесенных способом реактивного испарения значительно меньшей загрязненностью кислородом (приблизительно в 3 раза) и более высокой плотностью (в 1,5 раза).

Модифицированные ИЛО покрытия по сравнению с полученными способами реактивного испарения и распыления обладают также аномально высокой пластичностью. Следует подчеркнуть, что одной из причин высокой адгезионной прочности покрытия, модифицированного TiN, является проведение ИЛО подложки до осаждения. Образцы облучали пучком ионов N_2^+ ($E = 30$ кэВ) или Ti^+ ($E = 40$ кэВ) с $D = 10^{16}$ ион/см² с целью очистки их поверхности от загрязнения и активации. Кроме того, данная обработка позволяла легировать поверхностный слой стальных образцов азотом или титаном.

Ввиду высокой адгезионной прочности покрытий, полученных осаждением из пара с одновременной бомбардировкой ионным пучком, предложен новый способ металлизации алмазов. Установка для нанесения металлического покрытия на алмазы представляет собой вакуумную камеру, в нижней части которой установлены

электронно-лучевой испаритель и источник ионов (газов и металлов). Алмазы размещаются на держателе в верхней части камеры. Покрытие формируется при конденсации паров металла с одновременной ионной бомбардировкой. Высокая адгезионная прочность обусловлена ионно-лучевым перемешиванием компонентов покрытия и подложки на начальном этапе процесса осаждения [2].

5.12. Модифицирование покрытий посредством ионно-лучевой обработки после процесса осаждения

Для ИЛО подложки используют пучки ионов с $E = 10^2 - 10^4$ эВ. Бомбардировка ионами с $E < 10^3$ эВ приводит к распылению ее поверхностного слоя. При $E > 10^4$ эВ одновременно происходят ионная имплантация и распыление. Таким образом, ИЛО детали до нанесения покрытия позволяет очистить от загрязнений и активизировать ее поверхность, провести ионное легирование. Кроме того, ИЛО допускает формирование на поверхности требуемого рельефа. Все это приводит к росту адгезионной прочности осажденного впоследствии покрытия.

Обработка пучком ионов инертного газа с $E = 10^3$ эВ дает возможность существенно изменить состояние поверхности и свойства материалов.

Характер влияния ИЛО на кинетику процессов хемосорбции и окисления сплавов определяют в основном такие факторы, как изменение состава облучаемой поверхности вследствие селективного распыления и имплантации ионов.

Вследствие селективного распыления поверхность может обогащаться карбидообразующими элементами, а радиационные дефекты, вероятно, способствуют зарождению на ней большого числа карбидных частиц.

Японскими исследователями предложено перед нанесением покрытий водородным восстановлением летучих соединений проводить имплантацию водорода в поверхностный слой покрываемой детали. Это исключает необходимость введения H_2 в реакционную газовую смесь, а формирование покрытия происходит только на тех участках поверхности детали, которые содержат водород.

Технологические возможности ИЛО подложки весьма широки. Однако в большинстве работ ионно-лучевое модифицирование покрытий проводится путем их ионного легирования, т. е. введения легирующих элементов с помощью ионной имплантации.

В последнее время многие сплавы удалось аморфизировать при облучении ионами высоких энергий. Аморфизация материалов при ионном облучении (скорость охлаждения $V \sim 10^{10} - 10^{14}$ К/с) широко изучается.

Ионная имплантация (ИИ) азота в режущий инструмент и штампы нашла практическое применение. Хорошие результаты достигаются при сочетании процессов осаждения хрома и азота. Износостойкость покрытий, подвергнутых ионно-лучевому модифицированию, увеличивается в несколько раз.

Положительный эффект имплантации наблюдается и после удаления ионно-легированного слоя. ИЛО пучком ионов азота позволяет снизить износ покрытий при скольжении со смазкой по металлам с высокой твердостью, а также повысить сопротивление электрохимической коррозии.

ИЛО позволяет провести атомное перемешивание Ni и Nb и получить аморфные покрытия с высокой коррозионной стойкостью.

Нанесение покрытий с помощью ИЛО деталей и инструмента

Облучение детали (заготовки) пучком ионов производится с целью изменения состояния ее поверхностного слоя. Если энергия ионов невелика ($E \leq 10^2$ эВ), то в результате их осаждения на поверхность подложки формируется покрытие. Например, нанесение на поверхность твердого сплава WC-Co толщиной 5–7,5 мкм происходит в результате облучения пучком ионов $^{12}\text{C}^+$ с $E = 500$ эВ.

При этом достигается высокий предел упругости покрытия. Последнее обладает и большой стойкостью к абразивному изнашиванию.

Технолога-машиностроителя при использовании ионной имплантации интересуют прежде всего следующие вопросы:

- связь энергии ионов с пробегом иона в обрабатываемом материале;
- местоположение внедренных в материал ионов;
- влияние образующихся при облучении дефектов на структуру и механические свойства облученного материала и условия ликвидации этих дефектов;

- возможность придания поверхности материала и изделия заданных физико-механических и физико-химических свойств;
- технические возможности применения метода в каждом конкретном случае и экономический эффект от такого применения.

Для глубокого (объемного) внедрения ионов применяются пучки с энергией ионов от 10 кэВ до нескольких сотен кэВ.

С помощью этого метода можно легировать металлы практически любыми элементами, независимо от их взаимной растворимости. Ионное легирование осуществляется введением атомов в поверхностный слой детали посредством бомбардировки ее ионами с энергией от килоэлектрон-вольт до мегаэлектрон-вольт. Процесс ионного легирования производится в вакууме, он обладает всеми преимуществами неравновесного процесса.

Для обработки поверхностного слоя материала с целью повышения износостойкости используется ускоренный поток ионизированных атомов. Глубина проникновения ускоренных ионов составляет примерно 0,1 мкм. Проникновение ионов вглубь материала осуществляется за счет высокой кинетической энергии частиц и не требует высокой температуры. Энергия ионизированных атомов в 10^6 раз выше энергии атомов при тепловой диффузии. В процессе обработки осуществляется модификация химических и физических свойств тонкого поверхностного слоя без изменения первоначальных размеров образца. Ионную имплантацию применяют для изменения триботехнических свойств, повышения коррозионной стойкости и прочности сцепления покрытия с основой.

Важными параметрами внедрения ионов азота являются:

- энергия внедрения (кэВ);
- поток (доза) (ион/см²);
- плотность тока (МкА/см²).

Заключенная в пределах от нескольких десятков до нескольких сотен кэВ энергия внедрения оказывает влияние на распределение внедряемых ионов.

При заданной энергии внедрения увеличение потока изменяет максимальное содержание азота. Для энергии кэВ насыщение наступает при $2-10^{17}$ W/см², что соответствует оптимуму улучшения износоустойчивости.

Время внедрения пропорционально плотности тока. Выбор оптимальной плотности тока производится в зависимости от материала, подвергающегося внедрению, объема объекта и геометрии пучка ионов.

Исследование сталей с помощью электронной микроскопии и эффекта Мессбауэра позволило выявить образование нитридов после внедрения азота. Эти нитриды, такие, например, как нитрид железа, обладают очень большой плотностью и малыми размерами. Прочность образовавшихся нитридов, благоприятно влияющих на улучшение износостойчивости, зависит от легирующих элементов основы, подвергающейся внедрению.

Глубина залегания радиационных нарушений в кристаллической решетке поверхностного слоя заметно превышает толщину легированного слоя и составляет 10–200 мкм [3].

Ионное легирование позволяет существенно улучшать следующие эксплуатационные свойства деталей машин:

- сопротивление коррозии, кавитации, эрозии, усталости;
- жаростойкость, твердость, износостойкость, фрикционные свойства.

За рубежом метод имплантации нашел применение в Великобритании, США, Японии, Италии и других странах.

В автомобильной промышленности Великобритании стойкость стальных пресс-форм и пуансонов для штамповки колец после ионной имплантации азотом увеличена в 10 раз по сравнению со стойкостью той же оснастки, защищенной хромовым электропокрытием.

Поверхностному упрочнению путем имплантации различных элементов (главным образом ионов азота) подвергают различный вырубной инструмент, фрезы, сверла, подшипники, валки прокатных станов и другие детали. Имплантация ионов углерода применяется для упрочнения инструмента и оснастки из сплавов кобальта с карбидами вольфрама. В результате ионной имплантации углерода в указанные сплавы стойкость фильера для протяжки проволоки из стали и цветных металлов увеличивается от 3 до 5 раз.

Упрочняются также фильеры для производства колесных спиц.

Фирма «Давти Силз» применяет имплантацию азота для повышения стойкости ножей, используемых для резки синтетической

резины. После имплантации стойкость ножа составляет 330000 резов вместо 30000 для обычных ножей. Имеются сведения о промышленном использовании метода ионной имплантации и на предприятиях фирмы «Вестингауз».

В США предложен метод ионной имплантации для нанесения защитных покрытий на ленточных пилах. На зубчатую сторону пилы наносят покрытия из титана или других тугоплавких металлов.

В программах Министерства обороны США, а также программах Военно-морской исследовательской лаборатории США ионная имплантация используется для повышения циклической прочности и износостойкости подшипников винтов вертолетов, деталей газотурбинных двигателей и др.

Для машиностроительных отраслей промышленности процесс становится экономически выгодным при интенсивности пучков в несколько (5–10) миллиампер. Кроме того, поскольку детали часто имеют значительные размеры и сложную форму, требуется и специальная форма ионных источников, а также более широкий набор ионов, в том числе металлических. За рубежом ведется разработка оборудования для ионной имплантации. Примером мало мощной установки может служить установка Pimento, построенная в Харуэлле (Великобритания) с диапазоном энергии 10–100 кэВ и пучком 5 мА, с площадью камеры 45×45 см². Первый промышленный образец более мощной установки также построен в Харуэлле.

Рабочий размер камеры этой установки: диаметр 2,5 м, длина 2,5 м. Максимально достижимый вакуум $133 \cdot 10^{-7}$ Па, нормальное рабочее давление $133 \cdot 10^{-5}$ Па.

Установка предназначена для имплантации сравнительно небольшого набора ионов азота, углерода, окиси углерода, неона, но пучок ионов мощный, достигает 10–12 мА. Ведутся работы по созданию новых, еще более мощных установок.

Находит применение ионная имплантация для повышения износостойкости подшипниковой стали (фирмы «Мартин Мариетта аэроспейс», «Денвер аэроспейс», штат Колорадо, США).

Подшипники, изготовленные из стали марки 52100, весьма чувствительны к износу при трении, что приводит к сокращению срока службы деталей космических систем. Для увеличения износостойкости стали марки 52100 применялась имплантация ионами титана.

У подшипниковой стали марки 52100 с имплантированными ионами хрома увеличивается коррозионная стойкость. Имплантация титана позволяет увеличить износостойкость стали. Верхнюю поверхность цилиндров и шарикоподшипников подвергали имплантации ионами титана при следующих параметрах: полное расчетное количество 10^{17} ион/см², энергия ускорения 150 кэВ. В случае имплантированных ионами титана цилиндров и шарикоподшипников наблюдается уменьшение статического коэффициента трения на 24 % и коэффициента трения скольжения на 11 %. Износостойкость стали А Е 52100 (США) после имплантации ионами Ti, Ar, N и Te повышается при трении без смазочного материала и при трении в смазочной среде. В процессе имплантации ионами азота поток ионов сообщает катоду энергию, достаточную для его нагревания до температуры азотирования. Разработан способ повышения износостойкости и увеличения срока службы инструмента из высоколегированных сталей путем нанесения покрытий (США). Поверхность инструмента очищают ионным травлением в вакуумной камере (0,01 Па), наносят слой Ti толщиной 400–800 нм, одновременно имплантируют ионы с энергией 200–400 кэВ и ионы с энергией 30–60 кэВ. Доза имплантированных ионов N = 10^{17} – 10^{18} ион/см². Ионы инертного газа обеспечивают интенсивную диффузию наносимого Ti в основу, что обеспечивает хорошую адгезию. Расположенная в Денвере, штат Миннесота, фирма «Цимет», являющаяся филиалом корпорации «Итон», разработала и в настоящее время ввела в строй систему ионной имплантации, называемую Z-100, для обработки режущего инструмента и пресс-форм.

Система ионной имплантации с микропроцессорным управлением, разработанным фирмой «Цимет», способна обрабатывать детали любой формы с наибольшими размерами, равными 8 дюймам (20,36 см). Ширина, длина, высота устройства составляют соответственно 111, 58 и 76 дюймов (273,34×147,36×193,04 см). Использование специального удерживающего устройства – захвата, выпускаемого под торговой маркой «Кул-Грип», дает возможность обрабатывать сотни небольших инструментов единой партией. Тепло, создаваемое ионным пучком, рассеивается через этот захват для обеспечения низкотемпературного режима обработки [3].

Процесс, разработанный фирмой «Цимет», начинается с подачи небольшого потока азота в ионный источник. Электроны испускаются с высокой скоростью горячей вольфрамовой нитью и сталкиваются с атомами азота, вырывая из них электроны и формируя таким образом ионы. Ионы азота фиксируются в пучок, а затем ускоряются до 100 кВ.

Метод ионной имплантации имеет ряд существенных преимуществ в сравнении с методами нанесения покрытий и термической обработкой.

Как нанесение покрытий, так и термическая обработка могут улучшать износоустойчивость. Например, покрытие из нитрида титана и хромирование противостоят износу лучше, чем большая часть основных материалов, используемых для изготовления режущего инструмента; однако наносимый слой изменяет размеры инструмента и при жестких условиях эксплуатации может даже отслаиваться.

Ионная имплантация, протекающая при комнатной температуре, представляет собой весьма жизнеспособную альтернативу указанным методам в тех случаях, когда особое внимание уделяется точности формы и размеров инструмента.

Внедряемые ионы азота служат своеобразными атомными якорями, прочно сцепляясь с такими структурными дефектами, как, например, дислокации. Путем имплантации ионов в поверхностный слой материала создается напряжение сжатия (эффект, дающий преимущества, подобные тем, что обеспечиваются упрочняющей дробеструйной обработкой), которое снижает тенденцию к возникновению поверхностных трещин.

При обработке инструментальной стали некоторые ионы азота даже образуют химические соединения с легирующими элементами (например, хромом и ванадием), что приводит к возникновению чрезвычайно прочных нитридов.

Обработанные ионной имплантацией коронки буров, используемых для высверливания отверстий в печатных платах из эпоксидной смолы, армированной стекловолокном, служат дольше обычного, самозатачиваются и для них характерен рабочий режим с более низкой температурой.

В США сверла из твердых сплавов, обработанные ионами азота, служат в 2–3 раза дольше обычных при ежегодной экономии, превышающей 100 тыс. долларов. При их применении обеспечивается более низкая температура при сверлении, что важно для многих производителей электронной техники.

Необработанные сверла обычно применяют при температуре 190 °С, что приводит к загрязнению эпоксидной смолой отверстия после того, как сверло выходит из него. Возникает необходимость использовать на следующем этапе процесс очистки, который связан с дополнительными затратами времени и денежных средств, а также с применением травления горячей серной кислотой для системы плазменного травления – грязных и опасных процессов, требующих применения вредных химикатов.

Использование сверл, обработанных ионной имплантацией, позволяет избавиться от процесса очистки. Уменьшение трения между сверлом и обрабатываемым материалом снижает рабочую температуру сверла до 70 °С.

Ионная имплантация увеличивает срок службы волоочильных и твердосплавных матриц.

Преимущества процесса осаждения ионного покрытия из нитрида титана на режущий инструмент заключается в том, что покрытие обладает высокой твердостью, износостойкостью и малым коэффициентом трения, стойкость инструмента за счет покрытия повышается до 10 раз. Покрытие можно осаждать на спиральные сверла, развертки, фрезы, прошивки. При переточке инструмента с покрытием он сохраняет на 75–80 % свою начальную стойкость. Можно осаждать покрытие на инструменты сложной формы.

Этот метод наиболее широко используется в полупроводниковой промышленности. Одной из причин этого является то, что для изменения свойств полупроводников требуются гораздо меньшие дозы ионов.

Так, для ионного легирования полупроводников требуются дозы 10^{12} – 10^{15} ион/см², для протекания фазовых превращений – 10^{15} – 10^{17} ион/см², для синтеза новых фаз – более 10^{17} ион/см². В случае изменения свойств поверхностей металлов дозы имплантируемых ионов должны быть на два-три порядка выше и, как правило, колебаться от 10^{17} до 10^{19} ион/см².

Производительность метода зависит от технологических параметров установки и в первую очередь от плотности тока ионного пучка. При плотности тока порядка 10^{-6} А/см² для получения дозы 10^{18} – 10^{19} ион/см² требуется период в несколько недель, при плотностях тока 10^{-3} А/см² указанная доза может быть получена в течение нескольких минут. Толщина ионно-легированного слоя пропорциональна энергии ускоренных ионов, атомному номеру материала мишени и обратно пропорциональна атомной плотности материала детали. Для энергии ионов 50–200 кэВ толщина ионно-легированного слоя конструкционных материалов составляет 1–10 мкм.

НПО «НИИ Тракторсельмаш» проводится работа по облучению различных материалов (сталей ШХ15, 40Х, ХВГ) стационарными потоками азотной плазмы, создаваемыми электродинамическим ускорителем плазмы.

Получены положительные результаты по износостойкости упрочненных слоев по сравнению с традиционными методами термической и химико-термической обработки.

Экспериментальному и теоретическому изучению различных аспектов взаимодействия пучков ускоренных ионов с поверхностью твердого тела в настоящее время посвящено огромное число работ как за рубежом, так и в России.

Различают три этапа режима напыления.

Первый этап – обработка в тлеющем разряде для очистки поверхности и подогрева изделий до 250–280 °С:

$$P_k = 5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ Па}; \quad U_p = 2,0 - 2,2 \text{ кВ};$$

$$J_p = 0,05 - 0,5 \text{ А}; \quad \tau = 20 \text{ мин.}$$

Второй этап – ионная бомбардировка поверхности с целью окончательной очистки и активации поверхности:

$$P_k = (2-3) \cdot 10^{-1} \text{ Па}; \quad J_d = 75-80 \text{ А}; \quad \tau = 1-5 \text{ мин.}$$

Третий этап – напыление слоя:

$$PN_2 = (2-3) \cdot 10^{-1} \text{ Па}; \quad J_d = 70-120 \text{ А};$$

$$T_{\text{и}} = 400-450 \text{ °С}; \quad \tau = 6-10 \text{ мин.}$$

5.13. Методы нанесения покрытий химическим осаждением из газовой фазы в разреженной атмосфере

С учетом специфики протекания процессов формирования покрытий существующие методы можно разделить на несколько групп.

В первую группу входят методы формирования покрытий по комплексному механизму. В этом случае покрытие образуется за счет реакций между парогазовыми смесями, которые состоят из соединения металлоносителя и носителя второго компонента, служащего как газом-транспортером, так и восстановителем. К указанной группе следует отнести методы химического осаждения покрытий из парогазовой фазы (методы ХОП), получившие в мировой практике название CVD (Chemical Vapor Deposition).

Методы ХОП (схема установки приведена на рис. 24) широко используются для нанесения покрытий на основе карбидов, нитридов, карбонитридов титана на многогранные неперетачиваемые пластины. На основе этих методов в России (ВНИИТС) разработан метод нанесения карбидтитановых покрытий на неперетачиваемые твердосплавные пластины. Разновидностью методов ХОП является метод вакуумного титанирования, разработанный Московским институтом инженеров транспорта совместно с Московским комбинатом твердых сплавов.

При химическом осаждении используется специальная установка (рис. 24): в печи в присутствии водорода при температуре около 1000 °С вступают в реакцию такие исходные газы, как четыреххлористый титан ($TiCl_4$) и треххлористый алюминий ($AlCl_3$) и метан (CH_4), азот и углекислый газ (CO_2). На основной металл осаждаются карбиды титана, нитриды титана и окись алюминия. По всей площади поверхности основного материала образуется равномерная пленка покрытия. Этот метод наиболее пригоден в условиях массового производства. Для нанесения пленок покрытия на твердосплавный инструмент в основном применяют химическое осаждение. Характеристики применяемых химических соединений представлены в табл. 5.13.

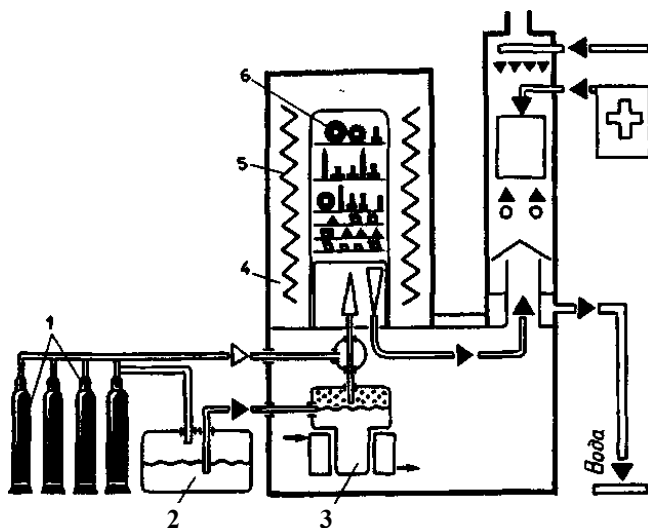


Рис. 24. Схема установки химического осаждения из газовой фазы

Таблица 5.13

Основные характеристики химических соединений,
используемых в качестве покрытий

Соединение	Кристаллическая решетка	Атомный объем	Энергия образования H_{298} КДЖ моль/4,18	Прочность на сжатие, МПа	Твердость соединения (HV) при температурах		Коэффициент термического расширения, $\times 10^6$, град $^{-1}$
					20 °C	1000 °C	
Al_2O_3	Ромбическая	42,05	404,0	6700	3100	900	8,4
HfC	ГЦК	22,18	80,0	2490	2900	1000	6,7
HfN	ГЦК	17,60	72,0	2830	2600	—	6,9
HfB ₂	Гексагональная	29,60	—	—	2400	450	5,3
TaC	ГЦК	22,03	58,5	1840	2150	580	6,3
TaB ₂	Гексагональная	26,72	52,0	1475	2000	—	5,1
TiC	ГЦК	20,15	54,0	1860	3200	500	7,7
TiN	ГЦК	18,92	73,0	2640	2100	—	9,4

Соединение	Кристаллическая решетка	Атомный объем	Энергия образования H_{298} КДЖ моль/4,18	Прочность на сжатие, МПа	Твердость соединения (HV) при температурах		Коэффициент термического расширения, $\times 10^6$, град ⁻¹
					20 °С	1000 °С	
TiB ₂	Гексагональная	25,60	76,0	2112	3300	750	6,4
VC	ГЦК	17,99	24,0	920	2600	850	6,6
VB ₂	Гексагональная	23,78	—	—	2800	—	5,3
ZrC	ГЦК	25,79	44,0	1080	3000	320	6,7
ZrN	ГЦК	23,81	87,0	2540	2000	—	7,2
ZrB ₂	Гексагональная	30,70	78,0	1753	2200	750	6,8
WC+6 % Co	—	—	—	—	1700	750	5–6

При методе химического осаждения (CVD) температура нагрева подложки достаточно высокая (до 1000 °С), поэтому он применяется только для нанесения покрытий на режущий инструмент из твердого сплава.

Скорость осаждения составляет несколько микрон в час. Сцепление покрытия хорошее и зависит от взаимной растворимости обоих материалов и чистоты покрываемой поверхности. Толщина покрытия 3–10 мкм.

По данным ВНИИТС, применение твердосплавных пластин с покрытием из TiC, нанесенным методом CVD, увеличивает скорость резания на 20–30 % даже при сохранении стойкости резцов с покрытием на уровне обычных.

Широкое применение за рубежом получили также твердосплавные пластины с нитридным покрытием (толщина слоя TiN 5–10 мкм). Такое покрытие при некоторых условиях резания более эффективное, чем покрытие из карбида титана, отличается мелкозернистостью и несколько меньшей твердостью, чем покрытие из карбида титана. Однако при его использовании снижаются температура и усилие резания, уменьшаются вибрации, обеспечивается получение более чистой поверхности. Инструмент с покрытием из нитрида

титана может работать на больших скоростях резания, чем инструмент с покрытием из карбида титана, без уменьшения его стойкости.

В настоящее время твердосплавные пластины с нитридными покрытиями применяют в ФРГ, США, Японии, Великобритании и Швеции при обработке углеродистых и легированных конструкционных сталей, серого чугуна, а также нержавеющей аустенитных сталей.

Следует отметить, что вследствие большой диффузионной инертности нитрида титана по отношению к материалу основы прочность сцепления покрытия с основой во многих случаях оказывается недостаточной.

Покрытия из нитрида титана получают в смеси водорода, азота и паров $TiCl_4$ при $1000\text{ }^\circ C$ с выдержкой около 2 ч.

В связи с недостатком технологии осаждения покрытий из карбида и нитрида титана (взрывоопасностью применяемой газовой смеси, содержащей водород, необходимый для восстановления $TiCl_4$ до $TiCl_2$) в нашей стране и за рубежом проведены работы, подтвердившие возможность осуществления осаждения карбида титана без подачи в муфель водорода.

Предложено последовательно пропускать пары HCl вместе с инертным газом над нагретым TiC , а продукты реакции — над покрываемым металлом. В результате реакций между хлором, водородом и TiC происходит перенос атомарного углерода и титана и на покрываемой поверхности образуется покрытие из карбида титана.

Одновременно в СНГ и Японии предложен метод получения покрытий из карбида титана с использованием инертного газа — носителя и восстановителя в виде титановой губки.

При разработанном в СНГ способе получения покрытия из карбида титана на поверхности высокоуглеродистой стали в основном проводили лишь титанирование с использованием тетрахлорида титана, губчатого или порошкообразного титана. Карбидный слой до 10 мкм и микротвердостью 3000 МПа удается получить всего за 1–2 ч при $1000\text{ }^\circ C$.

Установлено, что для восстановления высших хлоридов титана до низших вместо водорода можно применять пары цинка, магния, кадмия, натрия и калия.

Применение в промышленных установках вышеуказанных восстановителей или новых газовых сред, не содержащих водород, создало возможности для более широкого нанесения покрытий из карбида и нитрида титана, а также других покрытий (WC, VC, TaC, SiC) на режущий инструмент.

Комбинированное покрытие из карбидного титана с переменным содержанием TiN по сечению обладает более высокой (примерно в 2 раза) стойкостью по сравнению с покрытием из карбида титана и лучшими теплопроводностью и адгезией, чем покрытие из нитрида титана. Это достигается благодаря прилеганию непосредственно к основе слоя, богатого карбидом титана, обладающего высокой способностью диффузионного сцепления. Охрупченной зоны в пограничном слое покрытия и основы не наблюдается, так как толщина TiC очень мала (1–2 нм). Затем следует слой карбонитридов. Наружный слой, содержащий 90 % TiN, обладает высоким сопротивлением износу и пассивностью по отношению к обрабатываемому материалу. Общая толщина покрытия не превышает 10 мкм.

Известно применение для режущего инструмента твердосплавных пластин с комбинированным покрытием из TiC+Al₂O₃, получаемым осаждением из газовой фазы. По сравнению с однослойным (TiC) это покрытие обладает более высокими механическими свойствами, теплостойкостью и химической стойкостью. Режущий инструмент с таким покрытием рекомендуется для работы в условиях прерывистого резания.

Тесты для закрепления материала

1. В чем уникальность нанокompозитных покрытий?

- а) с увеличением твердости уменьшается эластичность покрытия
- б) с увеличением твердости одновременно увеличивается и эластичность покрытия
- в) с уменьшением твердости одновременно уменьшается и эластичность покрытия
- г) с уменьшением твердости увеличивается эластичность покрытия
- д) эластичность не зависит от прочности покрытия

2. Покрываемые детали должны иметь шероховатость поверхности не выше

- а) $Ra = 0,25$ мкм
- б) $Ra = 1,25$ мкм
- в) $Ra = 5$ мкм
- г) $Ra = 7,25$ мкм
- д) $Ra = 8,15$ мкм

3. Назовите конечную операцию напыления.

- а) охлаждение деталей
- б) очистка поверхностей детали от загрязнений
- в) очистка бомбардировкой ионами металла
- г) непосредственно нанесение покрытия
- д) механическая обработка (точение, шлифование и т. д.)

4. До какой температуры должна быть нагрета подложка при методе CVD?

- а) 200 °С
- б) 400 °С
- в) 600 °С
- г) 800 °С
- д) 1000 °С

5. Что происходит с облучаемой поверхностью при ионизации с энергией электронов, равной 12–40 эВ, в вакуумном конденсационном нанесении покрытия?

- а) ион отражается от поверхности
- б) электрон переходит в термодинамическое равновесие с поверхностью
- в) происходит выбивание поверхностных атомов мишени
- г) ионы начинают внедряться в верхний слой мишени
- д) происходит разрушение поверхности мишени

6. НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДОВ ТИТАНА, ХРОМА И ВОЛЬФРАМА, А ТАКЖЕ НИТРИДНЫХ, БОРИДНЫХ, ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Карбиды представляют широкий класс материалов, отличающихся разнообразием физико-химических свойств. Многие из них имеют высокую (самую высокую) температуру плавления, высокую твердость как при нормальных, так и повышенных температурах, жаростойкость, стойкость к агрессивным средам и др. Их широко используют для напыления износостойких, жаростойких и коррозионно-стойких покрытий, работающих в агрессивных средах. В настоящее время для напыления карбидных покрытий используют газотермические и вакуумные конденсационные методы.

В зависимости от расположения атомов углерода в кристаллической решетке карбидов их разделяют на три основные группы.

1. *Карбиды с кубической кристаллической решеткой.* К ним относятся карбиды титана, циркония, ванадия, тантала и др. Атомы углерода располагаются в промежутках между атомами металлов, образуя фазы внедрения. Такая структура обуславливает высокую твердость карбидов и высокую температуру плавления. Карбиды титана, циркония и ванадия плавятся при температурах, в 1,25–1,8 раза превышающих температуру плавления соответствующего металла. Многие карбиды, имеющие кубическую решетку, обладают широкими областями гомогенности. Удаление ряда атомов углерода из решетки карбида не приводит к разрушению соединения и существенному изменению его свойств. Например, в TiC содержание углерода может изменяться от 20 до 50 % без значительного изменения вида и свойства кристаллической решетки. Недостаток атомов углерода неизбежно приводит к уплотнению и уменьшению элементарной ячейки, снижению твердости и ряда других физико-химических показателей. Появляется возможность замещения недостающих атомов углерода в карбиде другими атомами, например азота, кислорода и т. д. Все сказанное необходимо учитывать при разработке технологии напыления покрытий из карбидов с кубической решеткой.

2. *Карбиды с гексагональной кристаллической решеткой.* К ним относятся карбиды молибдена, вольфрама и др. Многие свойства аналогичны карбидам с кубической решеткой. Однако кристаллическая

решетка неустойчива при удалении из нее атомов углерода. В связи с этим карбиды рассматриваемой группы имеют очень узкую область гомогенности. Температура плавления карбидов с гексагональной структурой близка к температуре плавления соответствующего металла или ниже ее. Совершенно очевидно, что создание напыленных покрытий из карбидов с гексагональной решеткой представляет большие трудности. В основном они связаны с потерями углерода [1].

3. *Карбиды со сложной структурой.* К ним относятся карбиды хрома и др. Атомы углерода расположены не изолированно один от другого, как это было в предыдущих группах, а образуют цепочки, пронизывающие решетку металлических атомов. Такие структуры часто называют ромбическими. Карбиды со сложной структурой также имеют достаточно высокую твердость. Температура плавления их близка к температуре плавления соответствующего металла. Широкие области гомогенности этих соединений дают возможность использовать их для напыления покрытий.

В перспективе для напыления покрытий могут быть использованы и сплавы между карбидами. В этом случае представится возможность реализации особенно высокой твердости. Так, в системе TiC-TaC максимальное значение микротвердости составляет 29840 МПа.

Карбиды химических элементов III и IV групп периодической системы Менделеева: к ним относятся карбиды бора и кремния. Несмотря на высокую твердость, они не получили распространения в напыленных покрытиях.

Многие из них при высоких температурах без расплавления диссоциируют или сублимируют. Карбиды кремния и бора относят к неметаллическим соединениям. В перспективе неметаллические карбиды химических элементов III и IV групп благодаря ряду их ценных свойств могут найти применение в покрытиях при использовании газотермических и особенно вакуумных конденсационных методов напыления.

Карбиды щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов, а также алюминия, магния, бериллия и др. представляют собой солеобразные соединения, легко подвергаются гидролизу. Их применение возможно в напыленных покрытиях, от которых требуются сугубо специфические свойства.

Для напыления покрытий газотермическими методами применяют карбиды, получаемые различными способами: науглероживанием металлических порошков в смеси с сажистым углеродом в атмосфере СО или Н₂; восстановлением металлов из оксидов сажистым углеродом с последующим их науглероживанием в атмосфере углеродсодержащих газов или водорода; плавлением шихты, состоящей из металла (или оксида) и сажистого углерода в термических печах; самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

Непосредственное науглероживание металлических порошков позволяет получать тонкодисперсные карбиды (1–5 мкм), мало пригодные для газотермического напыления. Обычно их применяют в составе компактированных порошков. Достаточно крупные порошки карбидов получают дроблением продуктов восстановления оксидов или плавлением слитков. Восстановленные карбидные порошки имеют губчатое строение, развитую поверхность, овальную форму. Литые карбидные порошки беспористы, имеют осколочную форму с минимальной суммарной поверхностью. Непосредственно для напыления покрытий карбиды не выпускают. Используют промышленные порошки карбидов многоцелевого назначения.

6.1. Физико-химические процессы в карбидах

При газотермическом напылении порошковые частицы карбидов нагреваются в одних случаях до полного расплавления, в других случаях их температура не превышает температуру плавления. Возможно и только периферийное оплавление частиц. При полном расплавлении многие высшие карбиды переходят в низшие. При этом углерод выделяется в форме графита.

При полном расплавлении активизируются процессы испарения и взаимодействия карбидов с газовой фазой, характерной для конкретных способов напыления.

Исследования, проведенные по испарению карбидов, нагретых до температуры плавления, позволили записать газоконденсатную реакцию испарения в следующем виде:

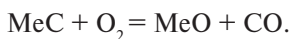


Таким образом, в парах содержатся продукты диссоциации карбидов. Коэффициент испарения углерода в карбиде близок по величине к коэффициенту испарения чистого углерода.

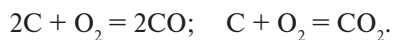
Окисление карбидов в твердом состоянии в стационарных условиях изучено достаточно полно. При высоких температурах карбиды интенсивно окисляются. Температура активного окисления $T_{\text{ао}}$ карбидов на воздухе составляет, К: 1500 для ZrC; 1500 для HfC; 1400 для TiC; 1300–1600 для SiC; 1200 для NbC; 1200 для TaC; 1100 для V_4C_5 ; 900 для MoC; 900 для WC [3].

Приведенные данные показывают особенно высокую окисляемость карбидов молибдена и вольфрама. Это объясняется образованием на поверхности легкоплавкой летучей оксидной пленки. По этой же причине невелико сопротивление окислению и у карбидов ванадия, тантала и ниобия. При окислении карбидов титана, циркония, кремния, хрома, гафния на поверхности образуется защитная пленка из прочных оксидов, затрудняющая окисление в глубине.

При всех методах газотермического напыления в открытой атмосфере существуют благоприятные условия для окисления карбидных частиц. Однако, как показывают многочисленные эксперименты, потери углерода при переносе частиц на поверхность напыления без их расплавления незначительны. Тонкий обезуглероженный слой положительно влияет на качественные показатели покрытия. При расплавлении напыляемых частиц окисление карбидов резко активизируется. Обобщенная реакция окисления может быть записана в следующем виде:



При окислении карбидов на поверхности частиц образуется оксид металла и газообразные продукты окисления углерода CO. Окисленная пленка располагается на поверхности частиц, а газообразные продукты реакции улетучиваются. Преимущественное окисление элементов, входящих в карбид по законам термодинамики, будет определяться их родственностью с кислородом при данной температуре и концентрационным фактором. Учитывая большие концентрации углерода в карбидах и высокое его родство с кислородом, на первых стадиях следует ожидать преимущественного окисления углерода:



Расчеты показывают, что изобарный потенциал этих реакций во всем диапазоне температуры напыляемых частиц имеет отрицательное значение. При этом на поверхности частиц, по-видимому, сначала образуются карбиды, а затем – металл с убывающей в нем концентрацией углерода (рис. 25, а, б):

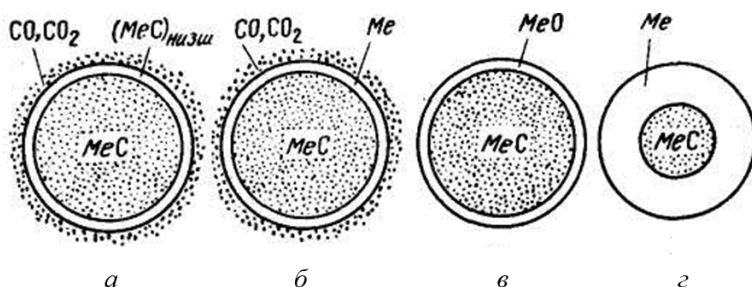
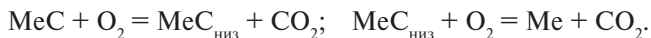


Рис. 25. Механизм окисления карбидных частиц при газотермическом напылении

Низкие концентрации углерода в поверхностном слое дадут возможность развиваться реакции окисления металла с образованием пленки оксида (рис. 25, в): $2Me + O_2 = 2MeO$. Если образовавшийся оксид термодинамически стабилен при температурах напыляемой частицы и его пленка надежно изолирует карбид от контакта с окислительной атмосферой, то дальнейшее окисление соединения прекращается. В покрытие наряду с карбидным ядром переходит и поверхностная оксидная пленка. Такой механизм окисления характерен при напылении покрытий из карбидов титана, циркония, гафния, хрома и др. Эксперименты по напылению этих карбидов в воду и в покрытие указывают на незначительные потери углерода.

Если образовавшийся оксид легко диссоциирует или сублимирует, то его защитное действие на частицах сводится к минимуму. При высокой диффузионной подвижности атомов углерода в расплавленном карбиде на поверхности частицы может быть всегда достаточно высокая его концентрация. Это приводит к обезуглеро-

живанию частиц на значительную глубину (рис. 25, *з*), а при минимальных размерах ($d_{\text{ч}} = 10\text{--}40$ мкм) потери углерода окажутся выше допустимых для самых низших карбидов. Подобный механизм хорошо прослеживается при плазменном напылении карбидов вольфрама W_2C . В дисперсных порошковых частицах ($d_{\text{ч}} = 5\text{--}40$ мкм) при прохождении их через плазму концентрация углерода составляет 0,45–0,62 % (по массе). Исходное содержание углерода находилось в пределах 3,6–4,2 % (по массе). Микротвердость частиц в покрытии оказалась близкой к микротвердости напыленного вольфрама.

В большинстве способов газотермического напыления в газовой фазе присутствует азот. При недостатке атомов углерода в решетке карбида их место легко замещают атомы азота. В результате этого в напыленных покрытиях можно ожидать некоторое количество карбидов, насыщенных азотом. Возможно образование также и оксикарбидных фаз. При газотермическом напылении карбидных покрытий целесообразно в состав газовой фазы вводить углеродсодержащие газы CO и C_2H_2 . Это облегчит сохранение карбидной фазы в покрытиях. Однако наиболее рациональным способом сохранения исходных свойств карбидов при напылении является формирование покрытий из частиц без их расплавления или с частичным периферийным оплавлением. Такой процесс, например, легко реализуется при детонационно-газовом напылении, плазменном и газоплазменном напылениях плакированными порошками карбидов.

Многие процессы, характерные для газотермического напыления карбидных покрытий, закономерны и для вакуумных конденсационных методов. Так, получение карбидных покрытий прямым испарением из одного источника без изменения исходного состава возможно только при условии, что продукты диссоциации обладают практически одинаковой летучестью. Например, при электронно-лучевом испарении удастся получить конденсационные покрытия из карбидов титана, циркония, ниобия практически без изменения исходного состава. Карбиды WC , SiC диссоциируют с образованием продуктов с резко различной летучестью. Такие покрытия можно создавать, используя отдельные испарители или применяя способы реакционного напыления. При вакуумном распылении большинства

карбидов удается сохранить стехиометрию в покрытии. Различие возникает, если температура распыляемого карбида приближается к температуре плавления. При этом покрытие обогащается компонентом с наибольшим коэффициентом распыления.

6.2. Введение в состав карбидных покрытий пластичного материала

Чисто карбидные покрытия характеризуются высокой хрупкостью. В большинстве случаев такие покрытия не удовлетворяют эксплуатационным требованиям. Поэтому в покрытия при их напылении вводят материал, обладающий достаточно высокой пластичностью. Обычно это чистые металлы или сплавы. Введение пластичного материала может быть осуществлено и после напыления покрытия. Это может быть достигнуто посредством пропитки покрытий. Заполнение расплавленным металлом сообщающихся несплошностей в покрытии обеспечивает повышение его прочности и пластичности. Для введения пластичного материала применяют следующие способы:

- 1) напыление некомпактированными механическими смесями порошков карбида и пластичного металла;
- 2) напыление компактированными композиционными порошками;
- 3) напыление лакированными карбидными порошками.

При современном уровне оборудования и технологии напыления наиболее высокое качество покрытий достигается при применении лакированных карбидов.

Преимущества 1-го способа состоят в том, что при формировании покрытия практически отсутствует взаимодействие между компонентами. При напылении композиционными порошками (2-й способ) взаимодействие неизбежно, что часто приводит к появлению новых фаз, иногда отрицательно влияющих на качественные показатели покрытий. Преимущество 3-го способа заключается в том, что покрытие защищает карбидные частицы от окисления углерода. Для карбидов, способных к обезуглероживанию при напылении, пластичная фаза может быть создана за счет потери углерода в мелких частицах. В этом случае для напыления используют

механическую смесь, состоящую из мелких ($d_{\text{ч}} = 10\text{--}30$ мкм) и крупных ($d_{\text{ч}} = 50\text{--}100$ мкм) карбидов.

Во многих карбидных покрытиях объемная доля пластичного металла должна составлять 5–30 %. Массовые доли пластичной связки колеблются в более широких пределах (10–60 %) и зависят от плотности карбида и пластичного металла. Для плакирования карбидов наиболее часто используют никель. Этот металл не относится к дорогостоящему, легко наносится на порошковые частицы многими способами. Наряду с никелем для плакирования могут быть использованы многие другие металлы и сплавы. Основные требования к плакированию — высокая плотность покрытия, достаточная адгезия и определенная толщина слоя. Массовая доля металла плакировки зависит от типа карбида, диаметра частиц и режимов процесса. Толщину плакирования на карбидных частицах выбирают в пределах 1–5 мкм и более.

6.3. Напыление покрытий из карбидов титана

Карбиды титана широко используют для газотермического и вакуумного конденсационного напыления защитных покрытий. Соединение имеет высокую твердость и большую температуру плавления. Максимальное содержание углерода в TiC составляет 20,1 % (по массе). В технических карбидах концентрация углерода находится в пределах 12–19,5 % (по массе). Микротвердость TiC с уменьшением углерода в карбиде снижается линейно с 26000 МПа при 46 % (ат.) С до 16000 МПа при 25 % (ат.) С. Окисление порошкообразного TiC начинается при температуре 500–600 °С. Карбидные покрытия из TiC обладают высокой твердостью и износостойкостью в условиях смазки и при сухом трении, а также при повышенных температурах. Установлена и достаточно высокая жаростойкость покрытий (до 850 °С и выше).

Карбид титана относится к недефицитным материалам, доступным для газотермического напыления, и имеет сравнительно невысокую стоимость.

При разработке технологии газотермического напыления покрытий из карбида титана необходимо учитывать его невысокую

плотность (4900 кг/м^3). Это оказывает влияние на нагрев частиц при их переносе. Известно, что частицы, обладающие малой плотностью, имеют высокие скорости перемещения от распылителя к поверхности напыляемого изделия. Так как TiC имеет высокую температуру плавления ($3140 \text{ }^\circ\text{C}$), время нагрева частиц при переносе может оказаться недостаточным. К особенностям напыления карбида титана следует также отнести незначительные потери углерода. Практика показала, что покрытия, напыленные из одного карбида титана, характеризуются высокой хрупкостью и мало пригодны для эксплуатационных условий. В связи с этим при плазменном и детонационно-газовом напылении используют введение в покрытие пластичных (связующих) добавок (например, железоуглеродистые сплавы, хромоникелевые стали и сплавы, никель, кобальт, медь и их сплавы и т. п.). Благодаря этому получают покрытия с широким диапазоном физико-химических свойств. Особенно часто в качестве пластичного металла в покрытие вводят никель или хромоникелевый сплав, иногда с небольшими добавками других элементов, например молибдена, фосфора, бора и алюминия.

При напылении покрытий порошковыми некомпактированными смесями (TiC + Ni) взаимодействие между никелем и TiC практически не происходит. Формируется композиционное покрытие из частиц TiC и никеля. Так, для детонационно-газового напыления применяют смесь TiC + 15 % (по массе) X20H80. При этом пористость составляет 0,5–1 % (объемн.), микротвердость $5 \cdot 10^3 \text{ МПа}$, температура эксплуатации $880 \text{ }^\circ\text{C}$. Напыление композиционными порошками, особенно плакированными, приводит к развитию активного взаимодействия между ядром из TiC и оболочкой из никеля. Это взаимодействие начинается в процессе нагрева частицы при ее переносе и заканчивается при формировании покрытия. При плазменном напылении в покрытии обнаруживаются следующие фазы: TiC, двойные карбиды $\text{Ti}_n\text{Ni}_m\text{C}$, например $(\text{TiNi})_{13}\text{C}$, металлidные соединения NiTi, Ni_3Ti , твердый раствор TiO в Ni. Чистый никель в покрытиях практически отсутствует. Встречаются соединения, обусловленные взаимодействием TiO с газовой фазой: TiO_3 , TiO, TiN. Микротвердость отдельных составляющих покрытия, напыленных частицами TiO диаметром 40–63 мкм с различной толщиной пла-

кирования (2–4 мкм) и долями никеля, приведена в табл. 6.1. При этом рекомендуется следующий режим плазменного напыления: ток дуги $I_d = 260–540$ А; расход аргона $G_{Ar} = (5,6–12,1) \cdot 10^{-4}$ м³/с; расход водорода $G_{H_2} = (0,8–2,5) \cdot 10^{-4}$ м³/с; расход порошка $G_{по} = 5 \cdot 10^{-4}$ кг/с; дистанция напыления $L = 0,08 + 0,22$ м.

Таблица 6.1

Микротвердость (H_{μ}) составляющих при напылении TiO₂, плакированных никелем

Составляющая	Значение H_{μ} МПа при содержании никеля, % (по массе)		
	25	35	50
Карбидная	18300–28520	18300–28520	25750–37940
Никелевая	2160–4740	2660–4740	2160–4760
Продукты взаимодействия	3010–9480	2840–6150	2740–5860

Покрытия, напыленные из плакированных никелем карбидов титана, характеризуются следующими свойствами: пористость 6–23 %; адгезионная прочность 25–37 МПа (по клеевой методике); когезионная прочность 46–70 МПа. Высокая прочность сохраняется и после термоциклирования до 700 °С. В покрытии формируются как сжимающие, так и растягивающие остаточные напряжения. В частности, такие покрытия рекомендуются как жаростойкие при температурах до 850 °С.

6.4. Напыление покрытий из карбидов хрома

Карбиды хрома широко используют для газотермического напыления покрытий, и они особенно перспективны. Нет принципиальных ограничений и при конденсационных методах нанесения покрытий. В ряду карбидов переходных металлов карбиды хрома характеризуются наибольшей жаростойкостью, стойкостью к агрессивным средам, достаточно высокой твердостью, особенно при повышенных температурах. В системе Cr-C четко выделяются три карбида хрома – Cr₃C₂, Cr₇C₃ и Cr₂₃C₆, различающиеся между собой по содержанию углерода – 13,3; 9,0; 5,68 % (по массе) и, соответственно, свойствам.

Высший карбид хрома Cr_3C_2 получают науглероживанием в твердом состоянии. Другие карбиды получают как науглероживанием, так и плавением. Промышленные предприятия выпускают восстановленные (губчатые, скелетные) и литые (монолитные) порошки карбидов хрома. Концентрация углерода регламентируется следующими значениями: связанного — не менее 12,5 % (по массе), свободного — не более 0,4 % (по массе). Содержание хрома должно быть выше 85 %. Ограничивается концентрация кислорода в карбиде, она должна превышать 0,4 % (по массе). Фракционный состав порошковых карбидов:

— размер фракции, мкм	80—100	60—80	28—60	14—28;
— содержание, % (по массе)	<2	<8	<65	<35.

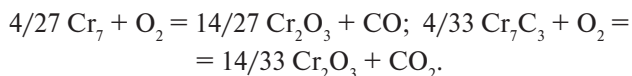
Таким образом, газотермическое напыление проводят порошковыми частицами, содержащими как высшие карбиды Cr_3C_2 , так и низшие, в основном Cr_7C_3 .

Ранее отмечалось, что при плавлении высшие карбиды переходят в низшие. Для карбидов хрома характерна реакция:



Это дает возможность предполагать формирование покрытий при газотермическом напылении в основном из карбидов Cr_7C_3 . Только при нагреве частиц ниже температуры плавления или периферийном их оплавлении возможен переход в покрытие карбида Cr_3C_2 .

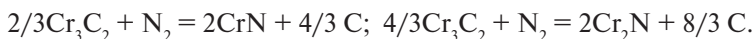
Окислению карбидов хрома, по-видимому, предшествует образование низших карбидов. Возможно протекание окисления по реакциям:



При высоких температурах, близких к температурам плавления, возможны реакции с образованием оксида хрома и сажистого углерода.

Процесс окисления частицы карбида хрома прекращается при создании на ее поверхности оксида Cr_2O_3 , имеющего необходимую толщину и достаточную сплошность. Как показала практика, потери углерода при газотермическом напылении карбида хрома невелики и составляют 0,1—0,3 % (по массе).

При взаимодействии нагретых частиц карбидов хрома с азотом, содержащимся в газовом потоке, возможны реакции:



Аналогичные реакции протекают и при взаимодействии азота с низшими карбидами.

При газотермическом напылении карбидами хрома в состав покрытий также вводят пластичный компонент – связку. Наиболее полно исследовано введение связки за счет плакирования порошковых частиц никелем, реже кобальтом или другими элементами. Массовая доля никеля в покрытии составляет 25–30 %. Экспериментально подтверждено снижение окисления углерода за счет экранирующего действия плакирующей оболочки. Наблюдается активное взаимодействие расплавленного карбида с никелем. Известно, что никель практически нерастворим в Cr_3C_2 . В процессе напыления Cr_3C_2 превращается в Cr_7C_3 . Последний насыщается никелем, образуя двойной карбид $(\text{CrNi})_7\text{C}_3$. Часть освободившегося хрома идет на образование матричного твердого раствора Ni-Cr-C. Фазовый анализ показывает присутствие в напыленных покрытиях оксидов Cr_2O_3 и более сложных $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$. При последующем нагреве напыленного покрытия (при 700 °С и выше) этот процесс продолжается. По завершении диффузионных процессов покрытие приобретает стабильное строение. Микротвердость карбидных фаз составляет $(12–14) \cdot 10^3$ МПа, твердого раствора $(2,5–3,1) \cdot 10^3$ МПа. Адгезионная прочность на образцах на углеродистой стали составляет 21–25 МПа. Покрытия из плакированных никелем карбидов хрома показали высокую жаростойкость при 700 и 900 °С и термостойкость до 200 и более термических циклов.

6.5. Напыление покрытий из карбидов вольфрама

Карбиды вольфрама, несмотря на дефицитность и высокую стоимость, широко применяют для газотермического напыления покрытий, особенно ответственного назначения. Представляют интерес и вакуумные конденсационные покрытия.

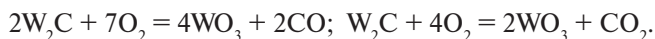
Известны два карбида вольфрама – WC и W_2C . Монокарбид WC содержит 6,12 % (по массе) С. Его получают науглероживанием

в смеси дисперсных порошков вольфрама и сажи в токе водорода при температуре свыше 1600 °С. При нагревании монокарбида следует учитывать его разложение при температуре 2600 °С по перитектической реакции.

При этом образуется жидкая фаза, содержащая 5,5 % С и графит. Монокарбид, или т-фаза (твердый раствор на основе WC), имеет очень низкую область гомогенности. Незначительные потери углерода обуславливают переход WC в низший карбид W₂C (или Э-фазу – твердый раствор на основе W₂C) и графит: 2WC → W₂C + С. Карбид W₂C содержит 3,2 % (по массе) С. Однако твердый раствор на его основе (р-фаза) имеет концентрацию углерода примерно от 2,5 до 3,6 % (по массе). Поэтому существует широкая область гомогенности фаз на основе W₂C. Температура плавления W₂C составляет 2760 °С, плотность 17,2 г/см³, микротвердость (28–31) · 10³ МПа. По механическим свойствам, особенно по модулю упругости, W₂C значительно уступает WC. Промышленность выпускает монокарбид вольфрама с размером порошковых частиц 1–5 мкм, предназначенный для производства твердосплавного инструмента. Как известно, такие грануляции мало пригодны для газотермического напыления. Обычно монокарбид гранулируют в смеси с пластичными металлами и используют для плазменного и особенно детонационно-газового напыления покрытий. Карбид вольфрама промышленного распространения не получил. Для наплавки износостойких поверхностей различного инструмента и ряда других целей выпускают литой сплав (релит), по составу близкий к эвтектической смеси W₂C + WC. Общее содержание углерода в релите находится в пределах 3,6–4,2 % (по массе). Структура сплава большей частью состоит из W₂C. Микротвердость составляющих находится в пределах (25–30) · 10³ МПа. Для газотермического напыления отсеивают мелкую фракцию с размером частиц 45–100 мкм.

В отличие от ранее рассмотренных карбидов карбиды вольфрама характеризуются высокой склонностью к обезуглероживанию. После реакции окисления монокарбид разлагается.

Поэтому для обоих карбидов в окислении будет участвовать в основном карбид W₂C. Суммарная реакция имеет вид:



Расчеты показывают, что на первом этапе происходит интенсивное окисление углерода. Образующаяся по мере окисления углерода пленка, состоящая из ряда оксидов вольфрама, при температурах выше 1500 °С легко сублимирует. При этом теряется ее защитное действие от глубинного окисления углерода в напыляемых частицах. Этому способствуют также возможные реакции:



Результаты окисления углерода в релите при плазменном напылении приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Потери углерода при плазменном напылении релита
и микротвердость H частиц в покрытии

Дисперсность порошка, мкм	C, % (по массе)	H , МПа
<45	3,85/1,55	5110–6450/5780
(45–90)	3,93/2,02	4480–8930/6700
(90–150)	3,88/3,22	5590–24000/14800

Примечание. В числителе – значения концентраций углерода и твердости частиц в покрытии до напыления; в знаменателе – после напыления.

Только частицы размером 90–150 мкм сохраняют достаточное количество углерода, укладываемое в пределы гомогенности β -фазы. При этом сохраняется и высокая средняя микротвердость частиц в покрытии $14,8 \cdot 10^3$ МПа. Мелкие частицы обезуглероживаются практически на всю глубину. Исследованиями установлено также, что при увеличении мощности дуги и дистанции напыления окисление углерода в напыляемых частицах существенно усиливается. Некоторое снижение потерь углерода было достигнуто при применении защитных устройств на плазматроне. Минимальные потери углерода были достигнуты только при напылении в камерах с общей защитой процесса напыления.

Обезуглероженные мелкие частицы карбида вольфрама можно использовать в качестве пластичного компонента покрытия. Изменяя соотношение между крупными и мелкими частицами в исходном порошке карбидов вольфрама, можно получать покрытия с различной структурой и микротвердостью ее составляющих.

В практике газотермического напыления карбидов вольфрама применяют механические смеси с различными добавками пластичного компонента: никеля, кобальта, меди и сплавов Ni-Cr, Ni-Cr-V-Si и др.

Снижение потерь углерода при напылении в открытой атмосфере в основном обеспечивалось за счет нанесения на частицы плакировки из никеля, кобальта и меди. Одновременно с этим достигалось введение в покрытие пластичного металла. Нанесение на частицы карбидов вольфрама плакировки из никеля, хрома, меди химическими и электрохимическими способами толщиной до 5 мкм не обеспечивало эффективную защиту карбида от окисления углерода. Эксперименты показали сползание оболочки с частицы в процессе ее нагрева и переноса. Значительно лучшие результаты были получены при плакировании карбида вольфрама газофазными способами, в частности посредством разложения карбонила никеля. При этом на частицах образуется плотный слой осажденного никеля с высокой адгезией. обстоятельно исследовано плазменное напыление карбидов вольфрама с 5, 12, 30, 40 и 50 % (по массе) Ni. В покрытиях образуются разнообразные фазы, некоторые из них имеют сильно напряженное состояние. Микротвердость фаз находится в широких пределах: от $(3-4) \cdot 10^3$ до $(40-50) \cdot 10^3$ МПа. При этом твердость составляет 1000–1450 МПа, пористость 3–7 % (объемн.). При 40–50 % (по массе) плакировки в покрытии обнаруживается чистый никель. При этом достигаются максимальные значения производительности и коэффициента использования порошка. Однако максимум твердости покрытия достигается при 30 % (по массе) Ni в плакированном карбиде. Большое влияние на свойства покрытий оказывает мощность дуги и размер плакированных частиц. Эти два параметра в основном определяют тепловое состояние частиц. Формирование покрытия может осуществляться по двум схемам:

- 1) с полным расплавлением плакированной частицы;
- 2) с расплавлением только плакирующей оболочки.

Максимум твердости покрытия (HV_3) достигается при минимальных размерах частиц ($d_q = 20 + 40$ мкм) и максимальной мощности дуги ($N_d = 40$ кВт). Дальнейшее увеличение мощности дуги N_d снижает твердость покрытия и, соответственно, производи-

ность, обусловленную активным испарением никеля и его разбрызгиванием. Наряду с этим уменьшается пористость, снижается гетерогенность, появляются перенапряженные фазы (H_{μ} до $50 \cdot 10^3$ МПа). По-видимому, такой режим характерен для первой схемы формирования покрытия. С ростом диаметра плакированных частиц резко снижается твердость покрытия. Однако микротвердость частиц остается высокой, характерной для исходных карбидов. Для данного случая характерен режим второй схемы формирования покрытия (с расплавлением только оболочки на напыляемой частице). Аналогичные закономерности получены и при напылении кобальтированных карбидов.

Вакуумное конденсационное напыление карбидов вольфрама достаточно легко осуществляется методами распыления. Термическое испарение не обеспечивает получение в покрытиях карбидов стехиометрического состава. Однако наиболее рациональным является метод вакуумного реакционного напыления.

6.6. Напыление нитридных покрытий

Нитриды бывают либо стехиометрического состава, либо переменного. Для нитридов характерны все типы химических связей: ковалентные (BN , Si_3N_4), ионноковалентные (CrN), металлические (NbN , MoN) и ионные (Li_3N , Mg_3N). Последние активно разлагаются водой и поэтому мало пригодны для создания покрытий методами напыления. Большинство нитридов, так же как и карбиды, представляют собой фазы внедрения с плотной кубической или гексагональной кристаллической решеткой. Большинство нитридов обладают высокой температурой плавления. Однако необходимо учитывать преимущественно газоконденсатную диссоциацию нитридов при их нагреве:



Наиболее устойчивыми являются нитриды титана, циркония, гафния, тантала, алюминия и др.

Неустойчивыми являются нитриды металлов шестой группы. Нитриды окисляются легче, чем соответствующие карбиды. Приведем стойкость тугоплавких нитридов против их окисления на возду-

хе при температуре, К: 1473 для TiN; 1473 для ZrN; 1073 для VN; 1073 для TaN-NbN; 1273 для AlN; 1273 для BN; 1673 для Si₃N₄ [3].

Наибольшей стойкостью против окисления обладают нитриды титана, циркония и особенно кремния. Большинство нитридов, представляющих интерес для напыленных покрытий, слабо взаимодействуют с водородом и азотно-водородной смесью. При нагреве в контакте с углеродом или углеродсодержащими газами нитриды легко образуют соответствующие карбиды или карбонитриды.

Из анализа свойств нитридов следует, что их можно использовать при создании износостойких, коррозионно-стойких и жаростойких покрытий, а также ряда покрытий со специфическими характеристиками. Наибольшие трудности связаны с применением методов газотермического напыления. При высоких температурах нагрева напыляемые частицы диссоциируют. Недостаточный прогрев не обеспечивает их закрепление на поверхности напыления (коэффициент использования порошка равен нулю). Процесс газотермического напыления может быть реализован только при использовании композиционных порошков — плакированных или конгломерированных. В композиционной частице при нагреве нитридная составляющая находится в твердом состоянии. В расплавленное состояние переходит легкоплавкая составляющая частицы. Достаточно перспективно напыление нитридных покрытий с использованием плакированных нитридных порошков.

Широкое применение получило газотермическое напыление нитрида бора в составе конгломерированных композиционных порошков. Известно, что α -BN подобно графиту характеризуется высокими смазывающими свойствами. В связи с этим α -BN («белый графит») используют в конструкционных срабатываемых покрытиях, например различного рода уплотнениях газотурбинных двигателей. Нитрид бора ($d_q \approx 1$ мкм) замешивают с металлическими порошками на жидком стекле или другом связующем компоненте. Пастообразную смесь гранулируют, сушат и рассеивают с выделением требуемой фракции (60–100 мкм). При газотермическом напылении легкоплавкая основа композиционной частицы расплавляется. За счет этого в покрытии при его формировании образуются достаточно прочные адгезионные и когезионные связи. Конгломе-

рирование нитридных частиц с другими составляющими открывает новые области их применения в газотермических покрытиях. При этом реализуются уникальные свойства, присущие ряду нитридов β -BN, AlN, TiN, Si_3N_4 и др.).

В настоящее время для создания тонких нитридных покрытий ($\delta_{\text{п}} = 1 + 180$ мкм) наибольшее распространение получили методы вакуумного конденсационного напыления. Причем во всех случаях процесс напыления необходимо вести в присутствии азота вакуумными реакционными способами. Формирование вакуумных реакционных покрытий облегчается в связи с широкими областями гомогенности, свойственными нитридным соединениям:

– нитрид	TiN	ZrN	VN	NbN	TaN;
– содержание N_2 , % (ат)	37–50	34–50	41–50	50–51	44–47.

Для получения нитридных покрытий соответствующий нитриду металл испаряют или распыляют в среде азота. Молекулы нитридов образуются при столкновении атомов реагирующих элементов. Вероятность столкновения атомов в газовой фазе при давлении азота в камере 10^{-2} Па мала. Средняя длина свободного пробега молекул газа составляет около 50 см. С увеличением давления азота в камере вероятность синтеза нитридов в газовой фазе возрастает. Поэтому можно считать, что реакция образования нитридов в основном происходит на поверхности напыления. Характер протекания реакций зависит от попадания на поверхность атомов металла и азота, коэффициента их конденсации и температуры поверхности. Для напыления нитрида титана можно рассчитать парциальное давление азота в камере P_{N_2} , при котором частота столкновения атомов металла и молекул азота на поверхности будет примерно одинаковой.

Число атомов титана N_K , ат/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), достигающих поверхности конденсации в единицу времени, выразим через скорость осаждения (без учета рассеяния газообразными молекулами):

$$N_K = N_A p V_K / M,$$

где N_A – число Авогадро; p – плотность титана, равная $4,5$ г/ см^3 ; V_K – скорость осаждения (испарения), равная $6 \cdot 10^{-6}$ см/с; M – молекулярная масса титана, равная 48. Расчетная величина $N_K = N_{\text{ТТ}}$ – составит $3,4 \cdot 10^{17}$ ат/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$).

Частота столкновения молекул азота N_{N_2} может быть определена из выражения:

$$N_{N_2} = 2,63 \cdot 10^{20} (M_{N_2} T)^{-1/2} P_{N_2},$$

где M_{N_2} – молекулярная масса азота; T – температура газа (обычно 300 °С); P_{N_2} – парциальное давление азота, Па.

Расчеты показывают, что одинаковое количество столкновений атомов металла и молекул газа будет происходить при $P_{N_2} = 0,08$ Па.

Реакцию между металлом и азотом можно стимулировать активацией и ионизацией атомов. Это особенно легко достигается при использовании дуговых способов распыления-испарения и магнетронном ионном распылении. Ионизация потока пара обуславливает особенно высокие скорости плазмохимических реакций как в испарительном пространстве, так и на поверхности напыления. Концентрацию азота в напыленном покрытии обычно регулируют изменением давления азота в камере. Однако большое влияние оказывает и величина отрицательного смещения, подаваемого на напыляемое изделие.

Для повышения надежности нитридных покрытий часто изменяют концентрацию азота по толщине покрытия. Первый слой осаждают практически из чистого металла. Далее концентрацию азота по толщине покрытия увеличивают и доводят до стехиометрического значения нитрида.

Различают три этапа режима напыления.

Первый этап – обработка в тлеющем разряде для очистки поверхности и подогрева изделий до 250–280 °С:

$$P_k = 5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ Па}; \quad U_p = 2,0-2,2 \text{ кВ};$$

$$J_p = 0,05-0,5 \text{ А}; \quad \tau = 20 \text{ мин.}$$

Второй этап – ионная бомбардировка поверхности с целью окончательной очистки и активации поверхности:

$$P_k = (2-3) \cdot 10^{-1} \text{ Па}; \quad J_d = 75-80 \text{ А}; \quad \tau = 1-5 \text{ мин.}$$

Третий этап – напыление слоя:

$$P_{N_2} = (2-3) \cdot 10^{-1} \text{ Па}; \quad J_d = 70-120 \text{ А};$$

$$T_i = 400-450 \text{ °С}; \quad \tau = 6-10 \text{ мин.}$$

6.7. Напыление боридных покрытий

Многие бориды обладают высокой температурой плавления и значительной термодинамической стабильностью. Характерная sp^3 конфигурация обуславливает их высокую твердость. Боридам свойственна термостойкость и ярко выраженные металлические свойства. Различные типы химических связей в боридах обуславливают широкий спектр их физико-химических свойств. Переход от низших боридов к высшим в ряду $Me_4B \rightarrow Me_3B_2 \rightarrow MeB \rightarrow Me_3B_4 \rightarrow MeB_2$ сопровождается ростом жесткости кристаллической решетки, уменьшением энтальпии образования, увеличением температуры плавления. Значительно возрастают также твердость, прочность, стойкость к окислению и другие показатели. В низших боридах атомы бора взаимно изолированы; в высших – соединены прочной ковалентной связью. В технике наибольшее распространение получили дибориды. Боридные покрытия могут обладать высокой износостойкостью при нормальных и повышенных температурах, жаростойкостью, коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред. При газотермическом напылении покрытий необходимо учитывать высокую температуру плавления боридов. Незначительная плотность этих соединений приводит к высоким скоростям напыляемых частиц. В этих случаях требуется большая мощность источника теплоты. С нагревом боридов возможен их переход из высших соединений в низшие, а также возможна диссоциация с образованием отдельных элементов.

При напылении покрытий в открытой атмосфере неизбежно окисление частиц. При этом на поверхности образуется либо легкоплавкая оксидная пленка B_2O_3 с температурой плавления $460^\circ C$, либо более сложная пленка с участием оксида металла $(B_2O_3)_x \cdot (MeO)_y$. Защитные свойства оксидной пленки считают достаточно надежными от глубинного окисления напыляемой частицы. При взаимодействии напыленных частиц с азотом, содержащимся в двухфазном потоке, может наблюдаться образование нитридов или боронитридов.

К настоящему времени боридная группа материалов недостаточно исследована применительно к газотермическому напылению. Однако результаты опытов по плазменному напылению диборидов хрома и циркония показали удовлетворительные результаты.

Покрытие толщиной 0,3–0,5 мм наносилось на изделия из коррозионно-стойкой стали. Режим напыления следующий: $d_q = 50$ или 63 мкм; $I_d = 500$ А; $G_{Ar} = 0,5$ г/с; $G_{N_2} = 0,15$ г/с; $G_{Tr} = 0,55$ г/с (σ_{Tr} – расход транспортир. газа); $L = 60$ мм.

Приведем некоторые свойства напыленных покрытий:

– Борид	CrB_2	ZrB_3
– σ_B , МПа	1,53	1,44
– σ_K , МПа	12–24	18–26
– П, % (объемн.)	10,9	8,0
– Коэффициент использования порошка, %	53	63
– H_u , ГПа	1850	2000

Анализ показывает, что свойства боридных покрытий аналогичны покрытиям, напыленным из других материалов. Микроструктура покрытий из диборида хрома имеет слоистое строение с набором неравномерно чередующихся фаз: CrB_2 , B_2O_3 , Cr_2O_3 . Присутствует также небольшое количество VN и свободного бора. Аналогично строение покрытия из диборида циркония. В нем обнаружены фазы: ZrB_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , ZrN , VN и В. Микротвердость отдельных составляющих колеблется от 21,00 до 30,00 ГПа.

Чистые боридные газотермические покрытия, так же как карбидные или нитридные, обладают повышенной хрупкостью. Для повышения пластичности в покрытия рекомендуется вводить матричный компонент, снижающий хрупкость напыленного материала. Наиболее целесообразно для этих целей применять композиционные порошки (плакированные, конгломерированные) или механические смеси боридов с другими порошками.

Практика показала удовлетворительную совместимость боридов хрома, титана и циркония с пластичной связкой из хрома или сплавов на основе никеля и хрома. Однако в системе MeB_2-Ni или MeB_2-NiCr возможно оплавление эвтектики $Ni-Ni_3B$ при 1100 °С. Представляет интерес для газотермического напыления композиционный порошок из диборида железа, полученный методом СВС. Покрытия, напыленные из FeB_2 с матричным металлом, обладают высокой износостойкостью. Затраты на производство порошка минимальны. В перспективе роль боридных покрытий, напыленных газотермическими методами, несомненно возрастет.

Вакуумные конденсационные методы напыления боридных покрытий пока не получили распространения.

6.8. Напыление оксидных покрытий

Во многих агрессивных средах, особенно при высоких температурах, оксиды значительно более стойки по сравнению с карбидами, боридами и нитридами. К специфическим свойствам оксидов следует отнести их низкие теплопроводность и электропроводность. Большинство оксидов, применяемых для напыления покрытий, имеют высокую температуру плавления. Многие из них обладают высокой твердостью и износостойкостью. Оксиды, особенно высшие, являясь конечными продуктами окисления, инертны к окислительным средам. Оксидные покрытия наиболее универсальны в условиях эксплуатации и могут быть использованы как коррозионно-стойкие и жаростойкие, теплозащитные, электроизоляционные и износостойкие. Благодаря невысокой стоимости ряда промышленных оксидов и их универсальным эксплуатационным свойствам оксидная группа материалов получила особенно широкое применение в напыленных покрытиях. При этом используют как методы газотермического напыления, так и вакуумного конденсационного [1].

Для газотермических методов напыления оксидов важным является поведение напыляемых частиц при их нагреве и переносе. Высокая температура плавления оксидов и низкая теплопроводность затрудняют прогрев напыляемых частиц. Поэтому необходимо применять источники теплоты с высокой энтальпией. Лучшие результаты получаются при использовании для нагрева плазменных струй с высокой энтальпией. При этом необходимо увеличивать путь эффективного нагрева частиц при переносе.

Степень диссоциации определяется термодинамической устойчивостью оксидов и условиями их нагрева. Так, при плазменном напылении с энтальпией струи на срезе сопла 28–30 кДж/г термодинамическая устойчивость оксидов по мере ее возрастания следующая: Cu_2O , Fe_3O_3 , Cr_3O_4 , Cr_2O_3 , TiO_2 > ZrO_2 , Al_2O_3 . Наблюдается корреляция степени диссоциации с теплотой образования оксидов. Даже термодинамически прочные оксиды склонны к значительной

диссоциации при температуре нагрева частиц, близкой к температуре плавления. Для уменьшения степени диссоциации оксидов при напылении следует снижать температуру нагрева частиц, применять плакировку и т. д.

Взаимодействие оксидных частиц с газовой фазой, содержащей азот-, водород- и углеродсодержащие газы, проявляется слабо. Очевидно, это связано с малым временем контактирования при переносе частиц к поверхности напыления.

При газотермическом и вакуумном конденсационном напылении оксидов одним из наиболее распространенных дефектов является отслаивание покрытий. Причем этот дефект может проявляться непосредственно в процессе напыления и при эксплуатации покрытия. Отслаивания вызваны, как правило, большой разницей в коэффициентах термического расширения оксидного покрытия и напыляемого изделия. Для частичного «сглаживания» температурного коэффициента линейного расширения применяют подслои. При выборе материала подслоя необходимо стремиться также к образованию на границе раздела высокой адгезионной прочности. По этой причине часто в качестве промежуточного слоя напыляют терморреагирующие соединения металлидного типа, например NiAl, Ni₃Al и др.

Газотермическим напылением получают два вида покрытий — оксидные и металлооксидные.

Для этих целей применяют чистые оксиды, сплавы на их основе и механические смеси оксидов. Грануляцию порошков в зависимости от метода газотермического напыления выбирают в пределах 10–80 мкм. Мелкодисперсные порошки применяют для газопламенного, детонационно-газового и некоторых других способов плазменного напыления.

Покрытия, напыляемые из чистых оксидов, не всегда удовлетворяют многочисленным эксплуатационным требованиям: электропроводности и теплопроводности, химической стойкости в активных средах, газопроницаемости. В ряде случаев необходимо увеличить температурный коэффициент линейного расширения, приблизив его к температурному коэффициенту линейного расширения материала напыляемого изделия. Наконец, наиболее распространенные для напыления покрытий чистые оксиды (Al₂O₃, ZrO₂ и др.) имеют фазовые

превращения при высоких температурах. Это приводит к возникновению дополнительных внутренних напряжений в напыленных покрытиях. Разработка сплавов на основе оксидов позволила расширить область их применения и повысить эксплуатационные характеристики покрытий.

Оксид алюминия Al_2O_3 . Этот оксид применяют для напыления покрытий различного назначения. Необходимой фракции порошок отсеивают из электрокорунда ($\alpha-Al_2O_3$) или глинозема ($\gamma-Al_2O_3$), выпускаемых промышленностью для многоцелевого использования. Материал имеет невысокую стоимость и доступен в приобретении. Кроме того, используют и чистый для анализа (класс ЧДА) безводный оксид алюминия. Наиболее устойчивыми модификациями оксида алюминия являются $\alpha-Al_2O_3$ (высокотемпературная) и $\gamma-Al_2O_3$ (низкотемпературная). При газотермическом напылении в зависимости от метода и режима процесса в покрытии формируется как $\alpha-Al_2O_3$, так и $\gamma-Al_2O_3$. Например, в процессе плазменного напыления при высоком градиенте температуры контактного взаимодействия покрытие формируется в основном из модификации $\gamma-Al_2O_3$. По-видимому, первые слои на исходной поверхности напыления, когда скорость охлаждения особенно велика, формируются преимущественно из $\gamma-Al_2O_3$. С ростом толщины покрытия в его составе в значительных количествах может формироваться и высокотемпературная модификация $\alpha-Al_2O_3$ [1].

С повышением $T_{\text{и}}$ в покрытии растет количество фазы $\alpha-Al_2O_3$. Одновременно с этим увеличивается плотность напыленного оксида. Это еще раз свидетельствует о зависимости фазового состава покрытия от условий его формирования. С фазовым составом связаны служебные характеристики покрытия. Увеличение α -фазы в покрытии из Al_2O_3 существенно повышает их износостойкость.

Исследованиями установлено искажение кристаллической решетки фаз и перенапряжение структурных составляющих покрытия.

Система $Al_2O_3 + TiO_2$. Эта система получила большое распространение при газотермическом напылении покрытий. Применяют механические смеси порошков, а также спеченные композиции. Добавки TiO_2 выбирают в зависимости от назначения покрытий в широком диапазоне концентраций. При этом повышаются мно-

гие показатели эффективности процесса напыления и эксплуатационные характеристики покрытий. В частности, снижаются пористость, величина остаточных напряжений и повышается пластичность. В системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ возможны две эвтектики: на основе Al_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 1840^\circ\text{C}$) и на основе TiO_2 ($T_{\text{пл}} = 1705^\circ\text{C}$). Таким образом, по сравнению с Al_2O_3 граница плавления может быть снижена на $300\text{--}350^\circ\text{C}$.

Введение TiO_2 улучшает смачиваемость расплавленными частицами поверхности напыления. В конгломерационных порошках лучшие результаты получены на композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$. Для приготовления смесей используют технический рутил или TiO_2 класса ЧДА.

При плазменном напылении механических смесей формируются покрытия, имеющие адгезионные показатели на уровне показателей чисто оксидных покрытий (Al_2O_3 , TiO_2). Вместе с тем пористость их снижается на $1\text{--}2\%$. Несмотря на тщательное перемешивание смеси, в покрытии наблюдается неравномерное распределение составляющих Al_2O_3 и TiO_2 . Расслоение механической смеси вследствие различных удельных масс компонентов происходит частично в порошковом питателе, в процессе транспортировки порошка к распылителю и в самом распылителе.

Спеченные и плавные композиции устраняют недостатки, свойственные механическим смесям. Покрытия имеют значительно меньшую пористость и лучшие адгезионные показатели.

Исходное состояние спеченной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ содержит $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 в форме рутила и соединение β (Al_2TiO_5). В плазменном покрытии фазовый состав несколько изменяется: появляются следы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; обнаруживается твердый раствор на основе Al_2O_3 . Поверхность зерен покрыта мелкозернистой эвтектикой, в которой выявляется соединение β (Al_2TiO_5).

Система $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$. К наиболее перспективным композициям этой системы следует отнести алюмомagneзиальную шпинель MgAl_2O_4 и твердые растворы оксида алюминия в шпинели. Преимущества этих материалов по сравнению с Al_2O_3 следующие: наиболее высокая термодинамическая устойчивость благодаря кубической кристаллической решетке; отсутствие фазовых превращений во всем температурном диапазоне; более высокие значения температурного

коэффициента линейного расширения, регулируемые за счет изменения состава шпинели; регулирование электроизоляционных свойств в шпинели за счет искажений решетки твердого раствора.

При плазменном напылении покрытий наблюдаются частичное разложение химического соединения и сублимация оксида магния. Потери оксида магния возрастают с повышением температуры напыляемых частиц и увеличением его концентрации в исходной композиции.

Газотермические покрытия из алюмомагнезиальной шпинели и твердых растворов на ее основе имеют характерное слоистое строение. При этом сохраняется исходный тип кристаллической решетки. Фазовые превращения при нагреве покрытия не обнаруживаются. Величина пористости составляет 5–6 % (объемн.) и аналогична покрытиям из Al_2O_3 .

Система $Al_2O_3 + CaO$. Спеченные композиции этой системы $CaO + 6Al_2O_3$, $5CaO + 3Al_2O_3$ и $3CaO + Al_2O_3$ позволяют снизить температуру нагрева напыляемых частиц по сравнению с Al_2O_3 примерно до 1500 °С. Это благоприятно влияет на получение покрытий более высокого качества. Особенно следует ожидать снижения открытой пористости.

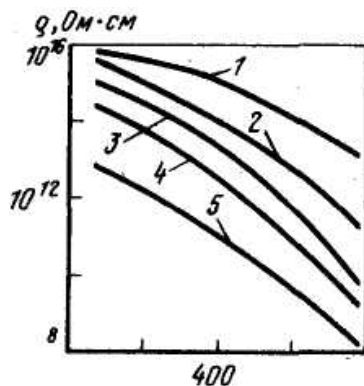
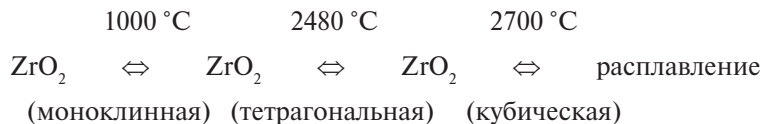


Рис. 26. Зависимость удельного электросопротивления ρ плазменных покрытий от температуры: 1 — $MgAl_2O_4 + 30\% Al_2O_3$; 2 — $MgAl_2O_4 + 50\% Al_2O_3$; 3 — Al_2O_3 ; 4 — $MgAl_2O_4$; 5 — $3CaO + Al_2O_3$

В покрытиях, напыленных из названных соединений, наблюдается практически полная аморфизация. В процессе нагрева напыляемых частиц и при формировании покрытия не наблюдается распада исходных соединений. Последующий нагрев покрытия свыше 600–700 °С переводит его структуру из аморфного состояния в кристаллическое. Объемный вес покрытия, например, из $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается с 2,75 до 2,92 г/см³. При этом покрытие не растрескивается и не отслаивается. Адгезионная прочность в зависимости от условий процесса плазменного напыления находится на уровне 7,0–16,0 МПа. На рис. 26 приведена зависимость удельного электросопротивления ρ плазменных покрытий от температуры.

Наряду с рассмотренными широко используются и другие композиции на основе оксида алюминия: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ и др.

Оксид циркония ZrO_2 . Основное достоинство покрытий из оксида циркония заключается в низкой теплопроводности и повышенной химической стойкости. Чистый оксид циркония плавится при температуре 2700 °С. Соединение обладает полиморфными превращениями:



Переход ZrO_2 из моноклинной в тетрагональную разновидность сопровождается уменьшением ее удельного объема примерно на 7 %. Для предупреждения сжатия при нагреве и расширения при охлаждении в оксид вводят различные добавки, стабилизирующие тетрагональную разновидность. Наибольшее распространение получили добавки оксидов кальция, магния, иттрия и другие, образующие с оксидом циркония устойчивые твердые растворы. Особенно высокая стабильность растворов наблюдается при введении двух и более добавок. Однако резкие и частые колебания температур приводят к распаду твердых растворов.

Для прогрева частиц оксида циркония требуются высокоэнтальпийные источники теплоты (плазменные струи). Путь нагрева частиц должен быть максимальным.

Оксиды железа. Покрытия на основе оксидов железа зарекомендовали себя как износостойкие. Главное их достоинство заключается в высокой антифрикционности. Обычно для напыления применяют высшие оксиды железа: Fe_2O_3 (гематит) и Fe_3O_4 (магнетит). В процессе нагрева напыляемых частиц, их переноса и формирования покрытия наблюдается переход высших оксидов в низшие. Так, при плазменном напылении гематита в покрытии зафиксированы следующие фазы, % (объемн.): 10–20 Fe_2O_3 ; 60–80 Fe_3O_4 и 30–45 FeO .

В случае применения магнетита покрытие формируется в основном из Fe_3O_4 и FeO . Наряду с этим обнаруживается и чистое железо 3–10 % (объемн.). Микроструктура покрытий сильно зависит от скорости охлаждения частиц на поверхности напыления. Появляются участки в особенно перенапряженном состоянии, и их можно рассматривать как аморфизированные. При сухом трении наблюдается выкрашивание микрочастиц, обладающих повышенным объемно-напряженным состоянием. Добавление в покрытие пластичного компонента (например, металла) повышает работоспособность напыленных изделий. Установлено, что феррооксидные покрытия хорошо работают при повышенных температурах (600–700 °С) в паре с мягкими чугунами, а также стальной азотированной поверхностью. Малые значения коэффициента трения объясняются переносом продуктов трения с феррооксидного покрытия на контртело. Эксплуатация поршневых колец с покрытиями из оксидов железа показала износостойкость на уровне молибденовых покрытий. Покрытия из молибдена на поршневых кольцах, применяемых в двигателестроении, являются наиболее износостойкими.

6.9. Напыление металлооксидных покрытий

Введение пластичного компонента в оксидные покрытия позволяет улучшить многие показатели их качества: пластичность, адгезионную и когезионную прочность, пористость и др. При этом снижаются свойственные оксидным покрытиям тепло- и электроизоляционные характеристики.

Часто в качестве пластичного компонента в оксидные покрытия вводят чистые металлы, сплавы или металлидные соединения,

особенно терморегулирующие. Выбор пластичного компонента и его количество в оксидном покрытии зависят от многих факторов. В первую очередь необходимо учитывать эксплуатационные требования, предъявляемые к покрытиям. Так, при напылении износостойких покрытий, особенно в условиях сухого трения, важна когезионная прочность. Слабые прочностные связи между отдельными частицами приведут к их выкрашиванию. В этом случае создание в покрытии развитого металлического каркаса повышает сопротивление износу. Количество пластичной фазы для таких покрытий может достигать 30–40 % (объемн.). В тепло- и электроизоляционных покрытиях, работающих в условиях частых теплосмен, количество металлической фазы должно быть ограничено минимальными значениями.

В практике газотермического напыления используют два способа введения пластичного металла в оксидные покрытия. Первый способ, наиболее распространенный, предусматривает непосредственное введение в покрытие металлических частиц в смеси с оксидами. При втором способе пластичная фаза в покрытии формируется за счет металлотермической реакции.

Для введения в оксидное покрытие металлических частиц используют различные приемы, рассмотренные ранее. В технической литературе приведено большое количество составов оксидных покрытий с добавками пластичного компонента (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Примерные сплавы и свойства металлооксидных покрытий из композиционных порошков (плазменное напыление)

Композиция	Металлидные фазы	Кислородсодержащие фазы	$H\mu$, МПа	σ_b , МПа
Al-WO ₃ -Ni* ¹	W-Ni, W- Al, Ni Al и др.	Al-W-O, W-NiO	$(4,5-18) \cdot 10^3$	40–50
Al-MO ₃ -Ni* ¹	Mo-Ni, Mo-Al, Ni Al и др.	Al-Mo-O, Mo-NiO	$4,5 \cdot 10^3$	20–30
Al-Cr ₂ O ₃ -Ni* ¹	Al-Cr, Al-Ni	Al-Cr-O, Cr-Ni-O	$(5-25) \cdot 10^3$	—
Al-ZrO ₂ -Ni* ²	Al, Zr-Al	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	—	28–46
ZrO ₂ -Al* ³	Ni-Al	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ Al-Ni-O	—	27–29

Композиция	Металлидные фазы	Кислородсодержащие фазы	$H\mu$, МПа	σ_B , МПа
NiO-Al Al_2O_3 -Ni* ⁴ Al-Cr ₂ O-V	Ni-Al Ni Cu-Al, Cu-V, Al	Al_2O_3 , NiO Al_2O_3 Al_2O_3 , Al-Cu-O, Al-V-O	— $(3-11) \cdot 10^3$ $(2-8,5) \cdot 10^3$	17-51 30-45 30-40

*¹ Плакирование никелем. *² Плакирование никелем и алюминием.

*³ Плакирование алюминием. *⁴ Плакирование и конгломерирование.

Особенно часто в оксидные покрытия вводят термореагирующие порошки алюминидов, нихром, никель.

При введении в оксидные покрытия металлической фазы посредством металлотермических реакций в основном используют композиционные порошки: плакированные или конгломерированные, а в перспективе — применение порошковых проволок, шнуров и др.

Взаимодействие между оксидом и металлом протекает по реакции:



Роль пластичной связки в оксидном покрытии выполняет металл Me, восстановленный из оксида $Me_m O_n$. В качестве оксида в покрытии выступает вновь образованное соединение $Me'_q O_n$. При правильном расчете шихты и завершенности реакции покрытие формируется из оксида $Me'_q O_n$ и mMe. Эти компоненты и определяют его свойства. В реальных условиях покрытие будет иметь более сложный состав. В него войдет часть непрореагировавших компонентов. Особенно велика доля непрореагировавших компонентов при использовании конгломерированных композиционных порошков.

Для эффективного протекания реакции восстановления исходного оксида в композиционном порошке необходимо, чтобы свободная энергия образования оксида $Me'_q O_n$ была больше на 10–13 % энергии образования оксида $Me_m O_n$. Наиболее высокие значения свободной энергии (кДж/кг · моль) имеют следующие оксиды: 13000 для YO_3 ; 1250 для MgO; 1120 для Al_2O_3 ; 1090 для ZrO_2 ; 980 для TiO_2 ; 850 для SiO_2 ; 720 для Cr_2O_3 . Невысокие значения свободной энергии (кДж/г · моль) характерны для оксидов WO_3 (510); Fe_2O_3 (490); MoO_3 (440); CuO (420); NiO (410) и Cu_2O (300). Следовательно, в качестве оксида $Me_m O_n$ целесообразно использовать соединения второй группы. В качестве Me' наиболее часто применяют алюминий. При

этом используется и высокий экзотермический эффект реакции:
 $2/n \text{Me}_m \text{O}_n + 4/3 \text{Al} = 2m/n \text{Me} + 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3 + Q$. Наибольшее значение $T_{\text{а.д}} = Q/C_p$ достигается при взаимодействии алюминия с оксидами:
 $T_{\text{а.д}}$, К 5000 4000 3900 3600 2480
 $\text{Me}_m \text{O}_n$ CuO CaO NiO WO_3 Cr_2O_3

Для более полного завершения металлотермической реакции конгломерированные частицы из смеси порошков оксидов и алюминия сверху плакируют металлами, чаще всего никелем. В замкнутой оболочке создаются более благоприятные условия для протекания реакции. Иногда в ядро частицы вводят хлористый аммоний (NH_4Cl) или другое соединение, склонное к распаду при нагреве. При разложении этого соединения в капсуле из плакирующей оболочки создается избыточное давление. Продукты распада должны активировать основные компоненты и способствовать экзотермической реакции. При таком построении композиционных порошков экзотермическая реакция заканчивается на дистанции 40–80 мм. Алюминий не только восстанавливает оксид, но и взаимодействует с металлом оболочки. Анализ фазовых составляющих покрытий показывает, что реакции восстановления не успевают пройти до конца. В этом отношении наблюдается полная аналогия с напылением композиций системы Ni-Al. Это, по-видимому, обусловлено частичным окислением алюминия (или другого активного металла), а также недостаточным контактным взаимодействием между компонентами композиционного порошка. Однако и в этих условиях удается получить покрытия с высокими характеристиками. Достаточно успешно решаются задачи эффективного использования тепла экзотермических реакций. На этой базе создан ряд промышленных порошков типа АНВ (Al- WO_3 -Ni), КНА (Al- Al_2O_3 -Ni) и др.

Тесты для закрепления материала

1. Почему в состав карбидных покрытий вводят пластичный материал?

- а) так как невозможно производить напыление чистых карбидов
- б) таким образом достигается лучшая адгезия
- в) так как карбидные покрытия очень хрупкие

- г) так как чистые карбиды не обладают коррозионной стойкостью
- д) для повышения прочности

2. Для улучшения каких свойств поверхности используют карбиды хрома?

- а) антифрикционные свойства
- б) жаростойкость
- в) твердость
- г) маслостойкость
- д) стойкость к агрессивным средам

3. При какой температуре происходит разложение монокарбида WC?

- а) 1200 °С
- б) 1700 °С
- в) 2100 °С
- г) 2600 °С
- д) 2900 °С

4. Какие из перечисленных типов связей характерны для нитридов?

- а) ковалентные
- б) ионоковалентные
- в) металлические
- г) ионные

5. Какими достоинствами обладает оксид циркония ZrO_2 ?

- а) высокая теплопроводность
- б) низкая теплопроводность
- в) повышенная химическая стойкость
- г) высокая износостойкость
- д) низкая электропроводность

7. ЛАЗЕРНОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ

Основой процесса лазерного упрочнения является быстрый нагрев до высокой температуры (температуры плавления) поверхностного слоя металла с последующим быстрым охлаждением путем отвода тепла в основной объем металла, который остается практически холодным.

В принципе, необходимое повышение температуры металла можно получить и стандартными методами — нагревом в термической или индукционной печи. Однако эти методы часто являются непригодными из-за неоднородности нагрева. Кроме того, в крупногабаритных деталях очень часто необходимо закалить только часть поверхности, а не весь объем детали. Поверхностную обработку детали можно сделать только лазерной термообработкой, которая может проводиться с оплавлением и без оплавления поверхностного слоя. Чаще всего используют обработку без оплавления с сохранением исходной шероховатости $R_a = 0,16-1,25$ мкм. Глубина упрочняемого слоя металла определяется величиной допустимого линейного износа.

Существуют два варианта лазерной обработки:

- 1) без легирования,
- 2) с легированием.

7.1. Обработка без легирования

Обработка заключается в том, что луч расплавляет микрообъем металла на поверхности детали. Так как плотность энергии в фокальном пятне луча является значительной (10^5 Вт/см²), то расплавляется очень малый объем металла, после чего луч или прекращает действовать, или перемещается из этой точки в другую. Расплавленный металл интенсивно охлаждается, что приводит к закалке этой микроточки. Такой процесс называется самозакалкой из жидкого состояния. Следовательно, после лазерного упрочнения на поверхности будет закаленный слой [3].

7.2. Лазерная обработка с легированием

Легированный материал вводится в зону лазерного луча в виде порошка. Это дает преимущество изменять химический состав наплавленного слоя в очень широких пределах.

Порошок может подаваться двумя способами.

1. Закрепление ровного слоя порошка на поверхности с помощью клея или лака. На поверхность намазывается клей, а потом насыпается порошок. Затем деталь оплавляется лучом на глубину, которая немного больше, чем толщина слоя порошка.

2. С использованием питателя-дозатора.

В последнем случае порошок высыпается непосредственно в зону действия луча и в ванну расплавленного металла.

Преимущество второго способа по сравнению с предыдущим заключается в том, что химический состав по длине наплавленного валика является стабильным, поскольку точность подачи порошка питателем является намного выше.

Для наплавки используются порошки различного химического состава.

Для получения покрытия с твердостью 17–25 HRC используется порошок ПГ-10Н-01 — на основе никеля.

Для получения покрытия с твердостью 30–35 HRC используются порошки ПР-Н77Х15С3Р2 на никелевой основе и НПЧ-2 системы F_2 -Cu-Cr-W.

Для покрытия с твердостью свыше 40 HRC используются порошки ПГ-12Н-01 и ПР-Н70Х17САРФ.

Лазерная наплавка позволяет повысить износостойкость поверхностного слоя в три — пять раз.

Наплавка используется по следующим основным направлениям:

- 1) для наплавки рабочих поверхностей инструмента и деталей;
- 2) наплавка седел и фасок клапанов двигателей внутреннего сгорания;
- 3) для получения заготовок турбинных дисков;
- 4) для упрочнения канавок под компрессионные кольца поршней двигателей внутреннего сгорания.

В качестве материалов, на которые производят наплавку, используют углеродистые и низколегированные стали, а также алюминиевые сплавы.

7.3. Лазерное упрочнение поверхности деталей и инструмента

Все более очевидна перспективность использования лазерной термообработки рабочих поверхностей режущего инструмента для повышения его износостойкости.

Применение лазера для поверхностного упрочнения быстрорежущих сталей связано с тем, что стандартная (объемная) термообработка зачастую не обеспечивает получения необходимых свойств инструмента. Исследованиями закономерности формирования структуры и свойств поверхностного упрочненного слоя быстрорежущей стали при различных исходных состояниях материала и параметров лазерного воздействия установлено:

- при облучении непрерывным CO_2 -лазером с плотностью энергии $J = 34$ МДж/м предварительно закаленной и отпущенной при $350\text{--}560$ °С быстрорежущей стали Р6М5 формируется упрочненный слой максимальной толщины и твердости;

- распад остаточного аустенита и интенсивное дисперсное упрочнение в процессе отпуска при $560\text{--}600$ °С 1 ч способствуют повышению твердости упрочненного лазером слоя быстрорежущей стали Р6М5 на 2–4 HRCэ и отпуск-устойчивости на $40\text{--}50$ °С по сравнению с обычной термообработкой. Отсутствие в упрочненном слое крупных карбидных частиц снижает вероятность хрупкого разрушения сколом при эксплуатации режущего инструмента.

Необходимым условием получения заданных свойств рабочих поверхностей деталей, стойких к абразивному износу, является формирование оптимальной микроструктуры, обладающей высокой прочностью, твердостью и пластичностью. Проводились исследования с различной глубиной зоны лазерного воздействия, где в качестве материала использовалась конструкционная нормализованная сталь 40. Лазерную обработку осуществляли на непрерывном CO_2 – лазере «КОМЕТА» при мощности излучения 0,8 кВт. Скорость перемещения луча по обрабатываемой поверхности изменяли от 40 до 60 мм/с. В результате проведенных исследований установили, что увеличение скорости перемещения луча по обрабатываемой поверхности от 40 до 60 мм/с приводит к уменьшению толщины слоя от 1,0 до 0,4 мм. При этом по всей глубине зоны лазерного воздей-

ствия наблюдается пониженное содержание углерода в мартенсите. Микротвердость и износостойкость в этом случае также имеют пониженные значения. Поэтому повышение микротвердости и износостойкости при лазерной обработке достигается за счет формирования в приповерхностных слоях структуры мелкодисперсного мартенсита с содержанием углерода, близким составу стали. Высокий уровень микротвердости и триботехнических свойств в зоне термического влияния (на глубине 0,3–0,8 мм) обусловлен сочетанием малоуглеродистого мартенсита и троостита. Также при выборе режимов обработки надо исходить из условий эксплуатации реальных деталей и требований, предъявляемых к их рабочим поверхностям.

7.4. Лазерная наплавка

Использование лазерной наплавки для восстановления и упрочнения локальных рабочих поверхностей, подвергающихся износу в условиях сухого трения и трения скольжения (например, детали газораспределительного механизма двигателей внутреннего сгорания), повышает износостойкость в 3 раза и более.

Следует отметить, что лазерная наплавка, выполняемая обычно при мощности порядка 1 кВт в среде защитного газа, по сравнению с наплавкой электронными пучками имеет одно серьезное преимущество — возможность выполнения технологической операции нанесения защитного покрытия на изделия практически любого габарита, не ограниченного конструктивными размерами вакуумной камеры.

Вместе с тем для этого способа характерны недостатки, среди которых наиболее значительными являются сильная зависимость качества наплавляемого металла от степени защиты его от окисления (которая всегда хуже, чем защита в вакууме), низкий КПД процесса (термический КПД лазерного нагрева составляет порядка 7–15 % в сравнении с 75 % для электронно-лучевого нагрева), более высокая стоимость лазерного оборудования, более сложные электромеханические системы управления потоком лазерного излучения.

Известно, что лазерная наплавка рабочих поверхностей пуансонов из стали 5ХНМ дает повышение стойкости на кривошипном прессе в 2 раза, на горизонтально-ковочной машине — в 6 раз, повы-

шение жаропрочности наплавов в 4–5 раз по сравнению с вакуумно-плазменным покрытием.

Оценка износостойкости на трение скольжения по пальчиковой схеме показала, что стойкость никель-хром-бор-кремниевых сплавов, наплавленных лазерным излучением, в 3–5 раз выше износостойкости плазменного покрытия, оплавленного газовой горелкой, и в 10 раз выше, чем наплавленных токами высокой частоты.

В зарубежных публикациях о лазерной наплавке большое внимание уделяется процессам оплавления плазменных покрытий. Это приводит к устранению пористости, присущей процессам напыления, а также к значительному повышению прочности сцепления покрытия с основой. Положительными моментами оплавления покрытий из самофлюсующихся Ni-Cr-B-Si сплавов являются существенное уменьшение шероховатости поверхности и повышение коррозионной стойкости.

Лазерная наплавка благодаря возможности точной подачи энергии, хорошей воспроизводимости результатов, возможности полной автоматизации и другим положительным эффектам значительно расширяет технологические возможности производства, повышает его экономический и технический уровень, улучшает служебные свойства новой техники. Однако лазерная наплавка имеет определенную область применения и присущие ей недостатки, поэтому в некоторых случаях уступает другим методам наплавки, в том числе и с использованием электронных пучков.

Тесты для закрепления материала

1. Какая из основ процесса лазерного поверхностного упрочнения верна?

- а) длительный нагрев и быстрое охлаждение
- б) быстрый нагрев и долгое охлаждение
- в) быстрый нагрев и быстрый отвод тепла в основной объем металла
- г) быстрый нагрев и быстрый отвод тепла в окружающую среду
- д) ступенчатый нагрев и долгое охлаждение

2. В чем заключается сущность лазерной обработки без легирования?

- а) происходит проплавление металла на значительную глубину
- б) поверхность металла сканируется лучом лазера
- в) подаваемый в зону обработки присадочный материал расплавляется, образуя покрытие
- г) под действием луча происходит активация поверхности
- д) луч расплавляет микрообъем металла на поверхности детали

3. Какие способы подачи порошка применяются при лазерной обработке с легированием?

- а) шихта в плавящейся трубке протягивается к месту обработки
- б) закрепление слоя порошка на поверхности производят с помощью лака
- в) расплав порошка каплями подается в зону воздействия луча
- г) подачу организуют с помощью питателя-дозатора
- д) порошок засыпается в подготовленные канавки на поверхности детали

4. При какой мощности обычно производится лазерная наплавка?

- а) 0,5 кВт
- б) 1 кВт
- в) 1,5 кВт
- г) 2 кВт
- д) 2,5 кВт

5. Какими преимуществами обладает лазерная наплавка?

- а) упрочняются локальные рабочие поверхности, подвергающиеся износу в условиях сухого трения
- б) данным методом можно добиться трехкратного увеличения износостойкости поверхности
- в) улучшаются служебные свойства новой техники
- г) качество обрабатываемой поверхности не зависит от ее окисленности
- д) процесс можно полностью автоматизировать

8. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ

Физико-механические свойства материала находятся в прямой зависимости от его химического состава и внутреннего строения. Например, сталь и чугун – материалы, различающиеся как по своим механическим свойствам, так и по физическим. Это различие обусловлено химическим составом данных материалов и прежде всего содержанием в них такого химического элемента, как углерод.

Или чем отличается закаленная сталь от незакаленной? Прежде всего – структурой, внутренним строением. Незакаленная сталь – феррит (α -фаза, решетка ОЦК) и перлит – смесь феррита и цементита; закаленная сталь – мартенсит (искаженная решетка α -фазы). Разница в микростроении влечет за собой разницу механических свойств: твердость стали в исходном состоянии 120–200 НВ, в закаленном – 45–60 НРС.

Следовательно, для того чтобы предсказать свойства выпускаемых изделий, необходимо знать химический состав и структурное состояние как исходных материалов, так и материалов, полученных в результате обработки.

Существует множество способов определения химического и фазового состава материалов. Ознакомимся с некоторыми из них.

8.1. Химический анализ

Химический состав материала деталей, покрытий оказывает весьма существенное влияние на конечные свойства изделий.

При создании защитных покрытий химический состав используемых порошков может оказать решающее воздействие на свойства полученного покрытия, а следовательно, и на его назначение. Так, меняя состав порошка, можно получить либо износостойкие, либо коррозионно-стойкие, либо жаростойкие покрытия.

Как определяется химический состав материалов? Анализ проводится на специальном оборудовании и в специальном помещении. Процедура эта довольно сложная и длительная, требующая от персонала специальной подготовки. При работе используются различные химические реактивы, в частности кислоты определенной чистоты, а также некоторые газы, например кислород.

Для определения содержания каждого элемента существует свой метод. Все методы применяются в соответствии с ГОСТами. Например, определение химического состава чугуна проводится по ГОСТ 2604–77, химического состава углеродистой стали – по ГОСТ 22536–87.

Рассмотрим некоторые, наиболее часто используемые методы определения содержания химических элементов. Большинство из них основаны на различных химических процессах, протекающих либо при сгорании вещества, либо при взаимодействии с другими веществами (в частности, кислотами). Результаты этих взаимодействий оцениваются с помощью специальных приборов, пересчитываются по известным формулам и сравниваются с какими-либо эталонами.

Одним из элементов, определяющим свойства стали и чугуна, является углерод. Существуют различные методы химического анализа.

Газообъемный метод основан на сжигании навески исследуемого материала в токе кислорода при температуре 1300–1350 °С с последующим поглощением образовавшегося углекислого газа раствором едкого калия. Содержание углерода определяется по разности между первоначальным объемом газов и объемом газов, полученных после поглощения углекислого газа раствором едкого калия.

При проведении анализа используется газоанализатор ГОУ-1, имеющий весьма сложное устройство. Он включает баллон с кислородом, газометры, промывные склянки, горизонтальную трубчатую электропечь, фарфоровую неглазурированную газонепроницаемую трубку, такие же лодочки, сложные фильтры, переходники.

Для проведения анализа с образца сверлом набирается стружка, взвешивается, высыпается в фарфоровую лодочку, которая вводится в трубку, помещаемую в заранее разогретую печь. Затем через трубку пропускается кислород, навеска сгорает. Объем образующегося газа фиксируется соответствующими приборами. Затем по имеющимся формулам определяется процентное содержание углерода [1].

Кулонометрический метод также основан на сжигании навески исследуемого материала в трубчатой электропечи в токе кислорода при температуре 1300–1350 °С. Образующийся углекислый газ поглощается поглотительным раствором, вызывая повышение кислотности – показатель рН. Это изменение фиксируется рН-метром. В этом методе используется экспресс-анализатор АН-9 и др.

Кроме чисто химических методов определения содержания в материале какого-либо элемента весьма распространены комплексные — физико-химические методы и физические (фотометрический, атомно-эмиссионный, рентгеноспектральный).

Атомно-эмиссионный спектральный метод анализа занимает одно из ведущих мест среди многочисленных методов определения элементного состава веществ и материалов в металлургии черных, цветных металлов и легких сплавов, в машиностроительных отраслях, промышленности чистых веществ, в геологии, сельском хозяйстве и других областях. На металлургических предприятиях до 70 % всех анализов проводят этим методом. Такое широкое распространение атомно-эмиссионного анализа обусловлено его универсальностью, возможностью определения в пробе многих элементов одновременно, высокой чувствительностью (пределы обнаружения большинства элементов — миллионные доли, верхняя граница определяемых содержаний — до нескольких десятков процентов). Современные варианты спектрального анализа имеют хорошие метрологические характеристики. Воспроизводимость определения на современных приборах составляет около 1 %. Этот эффективный метод позволяет определять до 80 элементов периодической системы Д.И. Менделеева. Пробы можно анализировать в любом агрегатном состоянии. Метод экспрессный и поддается автоматизации. При анализе расходуются очень малые количества вещества (порядка миллиграмма).

Атомно-эмиссионным спектральным анализом называется метод определения химического состава, основанный на изучении атомных спектров вещества, возбуждаемых в горячих источниках света. Спектр — излучение, разложенное по длинам волн, включает в себе информацию о качественном и количественном составе анализируемого объекта. Принципиальная схема эмиссионного спектрального анализа сводится к следующему: а) перевод вещества в парообразное состояние; б) возбуждение атомов и ионов; в) разложение испускаемого атомами света в спектр; г) регистрация и расшифровка полученных спектров (рис. 27). По характерным линиям в спектрах атомов можно идентифицировать элементы, содержащиеся в анализируемом образце (качественный спектральный анализ), а по относительным интенсивностям спектральных линий можно

определять концентрации элементов в исследуемом образце (количественный анализ).

Методы эмиссионного спектрального анализа общего химического состава сплавов основаны на анализе видимой и ультрафиолетовой части спектра электромагнитного излучения, возбуждаемого атомами контролируемого сплава.

Находясь в обычном состоянии, любой атом контролируемого сплава обладает минимальным запасом энергии. Если к атому подвести извне дополнительную энергию, то он перейдет в возбужденное состояние. Возвращаясь в нормальное состояние, возбужденный атом выделяет электромагнитное излучение, являющееся результатом переходов электронов во внешних оболочках. Энергия электромагнитного излучения выделяется дискретными порциями, т. е. в форме квантов. Поскольку электронное строение атомов химических элементов различно, то атомы каждого химического элемента имеют свой собственный линейчатый спектр электромагнитного излучения.

Линейчатые спектры получают в результате разложения излучения возбужденных атомов исследуемого сплава на серии линий, каждая из которых соответствует излучению определенной длины волны. На рис. 27 приведена схема, иллюстрирующая принцип работы приборов эмиссионного спектрального анализа.

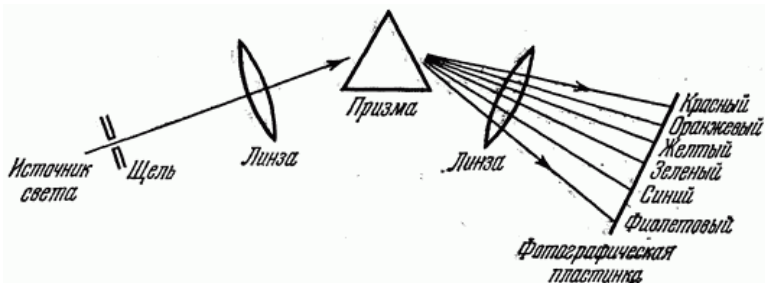


Рис. 27. Схема работы приборов эмиссионного спектрального анализа

Для перевода атомов исследуемого сплава в возбужденное состояние используют дуговой или искровой разряд, а в последнее время — лазерное излучение. Излучение возбужденных атомов, пройдя через

оптическую щель, подается на диспергирующий элемент, с помощью которого образуется линейчатый спектр.

В качестве диспергирующих элементов используют стеклянные или кварцевые призмы, а также дифракционные решетки – пластины с большим количеством (до 1000 на 1 мм) узких параллельных щелей. В основе работы стеклянных и кварцевых призм лежит явление дисперсии света, т. е. зависимости скорости распространения света и показателя преломления от длины волны. Излучение атомов исследуемого сплава разлагается призмой на отдельные лучи со строго определенными длиной волны и частотой излучения, распространяющиеся в различных направлениях. Линейчатые спектры электромагнитного излучения атомов исследуемого сплава фиксируют с помощью матовых экранов, фотопластин и фотоэлементов.

Эмиссионный спектральный анализ общего химического состава сплавов делят на качественный, полуколичественный и количественный.

Качественный анализ позволяет узнать о присутствии того или иного элемента в составе сплава. Присутствие элемента констатируется по наличию характерных для него линий в спектре излучения исследуемого сплава.

Полуколичественный анализ позволяет приблизительно, с точностью $\pm 20\%$, оценить количество определяемого элемента в сплаве. В основе полуколичественного анализа лежит связь яркости спектральных линий с количеством определяемого элемента. Интенсивность спектральных линий оценивают визуально, используя методы гомологических пар или ослабления. Полуколичественный метод отличается высокой производительностью, позволяя опытному контролеру провести анализ общего состава 6–7-компонентного сплава за 2–3 мин.

При количественном анализе содержание легирующих элементов и примесей определяют по относительным интенсивностям спектральных линий. Количественный метод обеспечивает наибольшую точность анализа.

В настоящее время на смену традиционным приборам эмиссионного спектрального анализа – стилоскопам, стилометрам, спектрографам – приходит автоматизированная аппаратура с фотоэлектри-

ческими приемниками излучения. Современные фотометрические установки обеспечивают высокую точность и производительность анализа. Например, квантометры позволяют определять содержание более десятка элементов за 6–8 мин.

8.2. Рентгеноспектральный анализ

Характеристический спектр рентгеновского излучения, испускаемого атомами образца, можно использовать для определения его элементного состава. Современные приборы для рентгеноспектрального анализа позволяют определить элементный состав пробы в течение нескольких минут, что значительно быстрее, чем при использовании химических методов. По сравнению с оптическими спектрами рентгеновские содержат меньшее число линий, что упрощает их расшифровку. Указанные преимущества обуславливают широкое распространение рентгеноспектрального анализа в лабораториях, в том числе заводских (например, для экспрессного контроля хода плавки).

Характеристический спектр можно анализировать двумя способами: определять длины волн лучей, входящих в спектр, либо энергии соответствующих рентгеновских квантов (в обоих случаях анализируется также интенсивность излучения). Анализ осуществляют с помощью соответственно волнового (кристалльного) и энергодисперсионного (бескристалльного) спектрометров.

Энергодисперсионный спектрометр снабжен полупроводниковым детектором, регистрирующим интенсивность попадающих в него квантов как функцию их энергий $I = f(E)$. В волновом спектрометре интенсивность рентгеновского излучения регистрируется как функция длины волны $I = f(\lambda)$. Волновой спектрометр помимо детектора рентгеновских квантов (обычно это пропорциональный счетчик) снабжен кристаллом-анализатором с известной величиной d_{hkl} для семейства плоскостей, параллельных его поверхности. Выходящие из образца рентгеновские лучи падают на поворачивающийся кристалл-анализатор. В тот момент, когда кристалл оказывается в положении, в котором для рентгеновских лучей определенной длины волны удовлетворяется условие Вульфа — Брэгга, эти

лучи отражаются от параллельного поверхности семейства плоскостей. Отраженные лучи попадают в счетчик, расположенный всегда под углом 2θ относительно направления выхода рентгеновских лучей из образца (счетчик перемещается с угловой скоростью вдвое большей, чем скорость вращения кристалла-анализатора). Длину волны отраженных лучей определяют из соотношения $\lambda = 2d_{\text{HKL}} \sin\theta$.

Энергодисперсионный спектрометр имеет то преимущество, что одновременно регистрирует попадающие в него кванты всех энергий. В результате для снятия рентгеновского спектра требуется лишь несколько минут. При использовании волнового спектрометра на ту же операцию требуется затратить на порядок больше времени, поскольку при заданном положении счетчика в него попадают кванты лишь с определенной энергией. Однако разрешение энергодисперсионного спектрометра хуже: его величина $\Delta E/E$ на порядок больше разрешения волнового спектрометра $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3} - 10^{-4}$.

Волновой спектрометр позволяет анализировать излучение всех элементов от бериллия ($Z = 4$) до урана ($Z = 92$). Длины волн при этом меняются в большом интервале (от 11,4 нм у бериллия до 0,01259 нм у урана для K_{α} -излучения). Поэтому каждый спектрометр комплектуется несколькими легко заменяемыми кристаллами-анализаторами с разными значениями d_{HKL} (от 0,2014 нм у кристалла LiF до 5,02 нм у кристалла стеарата свинца) [3].

Различают качественный и количественный рентгеноспектральные анализы. Для проведения качественного анализа с помощью того или иного спектрометра регистрируют рентгеновский спектр, возбуждаемый в исследуемом образце, и сопоставляют его с табличными значениями. Механизм возбуждения характеристического излучения таков, что одновременно появляются все линии данной серии. Однако число линий серии на спектрограмме изменяется в зависимости от содержания анализируемого элемента: с уменьшением его концентрации в пробе исчезают сначала слабые, а затем все более сильные линии. При исследовании легких элементов (до молибдена, $Z = 42$) для анализа используют линии K-серии, а для тяжелых (от молибдена и далее) — линии L-серии. В современных приборах для рентгеноспектрального анализа идентификация химических элементов по экспериментально получен-

ным спектрам выполняется с помощью компьютера с соответствующим программным обеспечением.

Количественный анализ основан на том, что интенсивность характеристического излучения, испускаемого элементом, пропорциональна его содержанию в анализируемой пробе. Однако интенсивность излучения зависит помимо этого от многих факторов, часть которых не поддается учету. Поэтому содержание i -го элемента в анализируемом образце $C_i^{об}$ определяют методом сравнения с эталоном $C_i^{эт}$. При идентичных условиях эксперимента измеряют интенсивность аналитической (наиболее интенсивной) линии спектра, от i -го элемента в образце $I_i^{об}$ и в эталоне $I_i^{эт}$. В первом приближении отношение концентраций элементов в образце и эталоне пропорционально отношению соответствующих интенсивностей:

$$C_i^{об}/C_i^{эт} = I_i^{об} / I_i^{эт}, \quad \text{или} \quad C_i^{об} = C_i^{эт}(I_i^{об}/I_i^{эт}).$$

Однако при расчете концентраций необходимо вводить поправки на различия между процессами, происходящими при возбуждении излучения в образце (в присутствии атомов других элементов) и в эталоне.

Чем ближе состав эталона к составу анализируемого образца, тем точнее можно определить концентрацию $C_i^{об}$. Погрешность количественного анализа может составлять 1–10 % от содержания определяемого элемента в пробе и увеличивается по мере приближения содержания к порогу чувствительности.

8.3. Рентгеноструктурный анализ

Среди физических методов исследования важную роль играют методы, связанные с использованием рентгеновских лучей. Эти лучи, открытые немецким физиком Рентгеном в 1895 году, широко применяются в различных областях науки и техники, а также в медицине. Исследованием материалов с помощью рентгеновских лучей занимается такая область науки, как рентгенография. В соответствии с характером применения рентгенография подразделяется на рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализы и рентгеновскую дефектоскопию.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) основан на явлении дифракции рентгеновских лучей. Основной для расчетов является известная формула Вульфа – Брэгга. Она была выведена независимо друг от друга профессором Московского университета Вульфом и английскими физиками отцом и сыном Бреггами. Она имеет следующий вид:

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

следовательно,

$$d/n = \lambda/2 \sin\theta,$$

где λ – длина волны, падающей на кристаллическую плоскость; θ – угол дифракции (отражения) этой волны от кристаллографической плоскости; d/n – межплоскостное расстояние. Формула Вульфа – Брэгга выражает условие интерференционного максимума. Регистрация дифракционных максимумов осуществляется с помощью рентгеновских дифрактометров. Дифрактометр – сложная установка, в которой осуществляется фокусировка лучей, отраженных от образца, и измеряется интенсивность дифракционных максимумов с помощью счетчиков.

В нашей стране выпускают дифрактометры ДРОН-1, ДРОН-УМ1, ДРОН-2,0, ДРОН-0,5, последняя модель – ДРОН-8.

Подготовка образцов для рентгеноструктурного анализа в общем случае состоит в том, чтобы придать им оптимальные для данного вида съемки размеры и форму, не нарушая структурного состояния. При подготовке шлифов необходимо удалить поверхностный слой (0,1–0,2 мм), искаженный механической обработкой. Для этого шлиф протравливают в разбавленных растворах сильных кислот или электролитически по режимам травления или полировки, используя те же реактивы, которые применяются в металлографии.

Толщина слоя, участвующего в формировании рентгеновских дифракционных картин, для стали составляет десятки микрометров.

При изготовлении образца необходимо избегать загрязнений (частицы материала, бумаги, пасты, полирующего порошка), иначе возникнут лишние линии на рентгенограмме.

Проникающая способность рентгеновских лучей ограничена. Это является достоинством метода рентгеноструктурного анализа,

когда изучается структура поверхностного слоя при изменении её по глубине. Толщину слоя вещества, участвующего в формировании рентгеновских линий, можно оценить экспериментально. Например, если объект исследования — железо, то на поверхность образца можно наносить слои никеля и определять их толщину, при которой в дифракционной картине исчезнут линии основы.

Глубина проникновения лучей зависит от вещества, от углов съемки, от того, в каких лучах идет съемка. Она может меняться от 0,5 до 10–15 мкм. Наиболее часто метод РСА применяется для определения фазового состава вещества. В основе метода — определение характеристик атомно-кристаллической структуры материала, в частности межплоскостного расстояния d/n . Данные этого анализа вместе с обычно имеющимися сведениями о химическом составе вещества однозначно характеризуют фазовый состав в пределах чувствительности метода.

Дело в том, что каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами и ей соответствует на рентгенограмме своя система линий. Поэтому в общем случае при съемке вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получается рентгенограмма, на которой присутствуют линии всех фаз, входящих в состав образца. Проведя расчет и индентификацию линий рентгенограмм, можно получить точные данные о качественном фазовом составе исследуемого вещества. Применяя специальные методы фазового анализа, можно определить не только качественный, но и количественный фазовый состав. Интенсивность линий различных фаз на дифрактограмме зависит от многих факторов, в том числе от количества той или иной фазы. С увеличением содержания фазы в смеси интенсивность принадлежащих ей линий возрастает. Однако надежное определение наличия той или иной фазы в смеси возможно лишь при некоторых минимальных ее количествах.

Дальнейшее уменьшение количества этой фазы практически приведет к полному исчезновению ее линий на рентгенограмме. Для характеристики минимального количества фазы, определяемой рентгеноструктурными методами, вводят понятие «чувствительность» метода фазового анализа. Чувствительность метода определяется минимальным количеством фазы в смеси, которому соот-

ветствует достаточное для надежного определения число линий на рентгенограмме.

Таблица 8.1

Количественный и качественный фазовый состав самофлюсующихся порошков для газотермического напыления

Материал	2θ	Фаза			
		$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	$d_{\text{табл}}, \text{Å}$	формула	I
ПГ-СР4 «Ni-Cr-B-Si»	48°8'	2,375	2,375	Cr_{23}C_6	ср.
	50°30'	2,28	2,28	Cr_3C_2	ср.
	53°20'	2,158	2,158	Cr_2B	о. с.
	58°34'	1,98	1,98	Ni_2Si	о. с.
	59°24'	1,954	1,95	Cr_3C_2	ср.
	63°8'	1,877	1,878	Cr_{23}C_6	ср.
	66°4'	1,777	1,774	Cr_5B_3	ср.
ПН85Ю15 «Ni-Al»	55°54'	2,066	2,06	Ni_3Al	с.
ПГ-19М-01 «Cu-Al»	65°26'	1,792	1,78	Ni_3Al	ср.
	48°48'	2,34	2,33	Al	ср.
	54°14'	2,125	2,122	CuAl_2	о. с.
	57°4'	2,027	2,02	AL	ср.
	63°30'	1,841	1,85	Cu_9Al_4	о. с.

Примечание: $d_{\text{расч}}, d_{\text{табл}}$ – межплоскостные расстояния; I – интенсивность отраженных сигналов: ср. – средняя, с. – сильная, о. с. – очень сильная.

Чувствительность методов РСА зависит от многих факторов: от отражательных способностей атомных плоскостей, от величины искажений решетки искомой фазы, от фона, от того, насколько сильно данная фаза способна поглощать рентгеновские лучи по сравнению со всей смесью. Чувствительность снижается при наличии в объекте остаточных микронапряжений (напряжений второго рода).

После получения рентгенограмм по формуле Вульфа – Брэгга вычисляется величина d/n – межплоскостное расстояние, затем по таблицам проводится идентификация фаз, т. е. фазовый анализ проводится путем сравнения собственных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и интенсивности линий с табличными (табл. 8.1).

8.4. Микрорентгеноспектральный анализ

Свойства различных материалов, в том числе металлических, зависят не только от их химического состава, но и от того, насколько материал однороден. Для определения химического состава от бора до урана (кроме кислорода и фтора) в микрообъемах (3–10 мкм³) различных объектов, как металлических, так и неметаллических, применяется метод микрорентгеноспектрального анализа.

Микрорентгеноспектральный анализ используют для оценки распределения примесей и легирующих элементов в литом или деформированном металле, что позволяет количественно оценить степень химической неоднородности. Этот метод анализа применяется и для количественной оценки параметров диффузионных процессов, протекающих, например, между основным металлом и материалом покрытия, на основании изучения распределения концентраций по глубине приграничной зоны.

Микрорентгеноспектральный анализ проводится на специальных приборах – микроанализаторах.

Все применяемые в настоящее время микроанализаторы состоят из следующих основных частей:

- 1) электронно-оптической системы для получения сфокусированного пучка электронов (электронная пушка и электронные линзы);
- 2) рентгеновских спектрометров и детекторов рентгеновского излучения для измерения длин волн и интенсивностей возбуждаемых характеристических рентгеновских линий;
- 3) светового микроскопа для выбора исследуемого участка на образце.

Основной принцип работы этих приборов заключается в том, что поток электронов, созданный электронной пушкой и имеющий определенную длину волны, взаимодействуя с микрообъемами поверхности объекта, вызывает характеристическое рентгеновское излучение. Его длина волны свойственна только одному определенному элементу, входящему в состав того или иного локального участка объекта. В табл. 8.2 указаны некоторые типы отечественных и зарубежных микроанализаторов.

Таблица 8.2

Некоторые типы отечественных и зарубежных микроанализаторов

Фирма	Прибор	Диаметр зонда, мкм
Самеса (Франция)	Самебах micro	0,06–1,2
Jeol (Япония)	Ms/46 Superprob-733	0,005–1
Буревестник (Россия)	МР-4	1
	МАР-2	1

Измеряя интенсивность характеристического излучения и сравнивая ее с интенсивностью излучения от эталона, имеющего известное содержание того же элемента, можно рассчитать его концентрацию в изучаемом объекте.

Наиболее распространенный микроанализатор МАР-2 состоит из электронно-оптической системы, камеры образцов, рентгеновских спектрометров (вакуумного при $\lambda = 1,25\text{--}6,7$ нм и невакуумного при $\lambda = 0,07\text{--}0,125$ нм), а также системы регистрации и счета, в которую входят усилитель, амплитудный дискриминатор, пересчетный блок, высоковольтный выпрямитель, блоки питания, цифropечатающая машинка, самописец, контрольный генератор, современные микроанализаторы оснащены компьютерной техникой. Кроме того, в приборе МАР-2 имеется электронно-растровое устройство (ЭРУ). На экране электронно-лучевых трубок можно получать изображение сканируемого участка в рентгеновских лучах, поглощенных и отраженных электронах, а также концентрационной кривой вдоль любой линии на сканируемом участке.

Тесты для закрепления материала

1. Какой из перечисленных методов не относится к методам проведения химического анализа?

- а) газообъемный
- б) рентгеноспектральный
- в) атомно-эмиссионный
- г) электронно-оптический
- д) рентгеноструктурный

2. При какой температуре сжигают навеску исследуемого материала, пользуясь кулонометрическим методом?

- а) 800–850 °С
- б) 1100–1150 °С
- в) 1200–1250 °С
- г) 1300–1350 °С
- д) 1500–1550 °С

3. Какая из перечисленных записей формулы Вульфа – Брегга верна?

- а) $n\lambda = 2d \cos\theta$
- б) $n\pi = 2d \sin\Omega$
- в) $n\lambda = 2l \sin\theta$
- г) $n\lambda = 2d \sin\theta$
- д) $n\lambda = 2d \sin\Omega$

4. Перечислите виды рентгеноспектрального анализа.

- а) числовой
- б) комбинированный
- в) количественный
- г) вещественный
- д) качественный

5. Из каких основных частей состоят микроанализаторы?

- а) электронно-оптическая система
- б) ионно-лучевая трубка
- в) рентгеновские спектрометры и детекторы рентгеновского излучения
- г) световой микроскоп
- д) дифрактометры

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

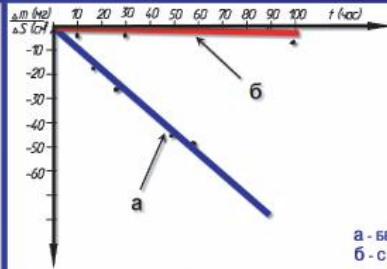
1. Бобров, Г.В. Нанесение неорганических покрытий. Теория, технология и оборудование : учебник для вузов / Г.В. Бобров, А.А. Ильин. – М. : Интермет инжиниринг, 2004. – 624 с.
2. Пузряков, А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления : учеб. пособие для вузов / А.Ф. Пузряков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 359 с. (Технологии ракетно-космического машиностроения).
3. Бекренев, Н.В. Высокоэффективные процессы обработки материалов и нанесения покрытий концентрированными потоками энергии (теоретические основы) : учеб. пособие : в 2 ч. / Н.В. Бекренев, А.В. Лясникова, Д.В. Трофимов ; под ред. В.Н. Лясникова. – Саратов : Саратовский гос. техн. ун-т, 2004. – Ч. 2. – 117 с.
4. Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий : учеб. пособие для вузов / Л.И. Тушинский [и др.]. – М. : Мир, 2004. – 384 с.

Дополнительная литература

5. Кудинов, В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование : учебник для вузов / В.В. Кудинов, Г.В. Бобров ; под ред. Б.С. Митина. – М. : Металлургия, 1992. – 432 с.
6. Ковенский, И.М. Металловедение покрытий : учебник для вузов / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин. – М. : Интермет Инжиниринг, 1999. – 296 с.
7. Методы и средства упрочнения поверхностей деталей машин концентрированными потоками энергии / А.П. Семенов [и др.]. – М. : Наука, 1992. – 404 с.
8. Плазменное поверхностное упрочнение / Л.К. Лещинский [и др.]. – Киев : Техника, 1990. – 109 с.
9. Папшев, Д.Д. Технологические методы повышения надежности и долговечности деталей машин поверхностным упрочнением : учеб. пособие / Д.Д. Папшев. – Куйбышев : Куйбышевский политехн. ин-т им. В.В. Куйбышева, 1983. – 81 с.
10. Черепин, В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов : справочник / В.Т. Черепин, М.А. Васильев ; АН УССР, Ин-т металлофизики. – Киев : Наукова думка, 1982. – 400 с.
11. Маслов, А.Р. Развитие высокоэффективных технологий в машиностроении / А.Р. Маслов. – М. : ИТО, 2008. – 299 с.

*Применение восстанавливающих и упрочняемых покрытий,
разработанных ЦВТ ФГБОУ ВО «ТГУ»*

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИТРИЙ СОДЕРЖАЩИХ
САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ**



1. ЛОПАТКА ГТД С ПОКРЫТИЕМ.
2. ИЗМЕНЕНИЕ МАССЫ ОБРАЗЦОВ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ
ЭКСПЛУАТАЦИИ В ВАКУУМЕ.

Жаростойкие покрытия применяются для защиты деталей, изготовленных из жаропрочных сплавов и эксплуатирующихся при высоких температурах (1000-1300 °С). К таким деталям относятся, например, лопатки газотурбинных двигателей (ГТД).

В работе авторами исследовано иттрий - содержащее жаростойкое покрытие и технология его получения. Покрытие наносилось на легированный сплав хрома ВХ2К и содержало жаростойкую керамику YCrO₃.

Жаростойкое покрытие должно быть качественным, чтобы надежно защищать основу от высокой температуры и газов окружающей среды. Основой жаропрочного сплава является хром, его соединения с продуктами горения (кислород и азот) образуют хрупкие нитриды и оксиды.

Таким образом, защитное иттрий - содержащее покрытие не должно пропускать к основе прежде всего азот и кислород. С этой целью было разработано многослойное многокомпонентное самозалечивающееся покрытие. Эффект самообразования керамических защитных покрытий реализуется при повышенной температуре более 1300 °С, наличия слоистых композиций из сплавов Cr, Y, CrY, Cr₂O₃, Y₂O₃, YCrO₃, активных и способных образовывать, с дозированной кислородом, устойчивые высокотемпературные керамические соединения с пластичным подстилающим подслоем.

Сочетание слоев согласно КТР и надежное соединение осуществлялось ионно-плазменным методом с испарением компонентов в вакууме и дозированной кислороде от соответствующих катодных узлов, с использованием сепарации плазменных потоков.

НАЗНАЧЕНИЕ

Процесс предназначен для устранения хрупкого разрушения керамических поверхностей при термодинамическом нагружении и повышения жаростойкости деталей газотурбинных и других тепловых двигателей.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Авиационная и автомобильная промышленность.

ПРЕИМУЩЕСТВА РАЗРАБОТКИ

- ★ Возможность увеличения тепловых и механических нагрузок на детали тепловых двигателей, за счет применения комплексных самовосстанавливающихся покрытий.
- ★ Существенное повышение жаростойкости жаропрочных сплавов до 25 раз.
- ★ Исключение хрупкого разрушения жаропрочной основы и жаростойкого покрытия.
- ★ Сочетание и совмещение физико-механических свойств в сложных композициях самовосстанавливающихся покрытий.
- ★ Возможность получения нано структур упрочняющих покрытий с существенным повышением эксплуатационных свойств тепловых двигателей.

СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТКИ

Получено положительное решение на выдучу патента:
Решение № 2005100488/12(000514)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

Гончаров В.С, к.т.н., профессор.

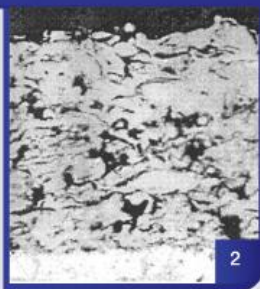
АВТОРЫ

Гончаров В.С., Кристал М.М., Гончаров М.В., Темнова Н.Р.



Россия, Самарская обл., г. Тольятти,
ул. Белорусская, 14а
тел./факс: (8482) 28-14-23
e-mail: uni_tgu@ttsu.ru

ЗАЩИТНЫЕ И УПРОЧНЯЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ДЕТАЛЯХ АВТОМОБИЛЯ И ИНСТРУМЕНТА УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ МОНОБЛОКОВ ДВС



1. ПРОЦЕСС НАПЫЛЕНИЯ
2. МИКРОСТРУКТУРА ГАЗОПЛАМЕННЫХ
ПОКРЫТИЙ
Al-Ni-Cr23C6 - ГРАФИТ 15% ПОСЛЕ
НАПЫЛЕНИЯ X100

Замена чугуна на алюминий при изготовлении блока цилиндров приводит к снижению его массы примерно на 50%. Снижение массы двигателя позволяет уменьшить массу передней или задней подвески, тормозов, рамы и т.д. Лучшая теплопроводность алюминиевых головок и блоков цилиндров влечет за собой уменьшение массы радиатора. Одинаковый коэффициент термического расширения материалов алюминиевого моноблока цилиндров и поршней дает возможность уменьшить зазор между поршнем и цилиндром и, тем самым, сократить расход масла, снизить токсичность, повысить компрессию, ускорить прогрев двигателя, что также способствует снижению расхода топлива и износа ДВС.

Уже в настоящее время в мире до половины всех блоков изготавливается из алюминиевых сплавов, но только 15% из них - это алюминиевые блоки без чугунной гильзы. Это связано с тем, что до сих пор не найдено эффективного решения по созданию износостойкой рабочей поверхности алюминиевого блока цилиндра.

В настоящей работе разработана технология нанесения износостойких покрытий на основе Ni, Cr23C6, с введением твердой смазки в виде плакированного никелем графита, на внутренние поверхности алюминиевых гильз ДВС, методом ускоренного газопламенного напыления через отклоняющую поверхность.

НАЗНАЧЕНИЕ

Процесс предназначен для упрочнения и повышения трибологических свойств деталей цилиндропоршневой группы ДВС. Значительного снижения веса силового агрегата в целом.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Автомобильная промышленность.

ПРЕИМУЩЕСТВА РАЗРАБОТКИ

- ★ Возможность увеличения нагрузок на детали цилиндропоршневой группы ДВС, за счет применения комплексных упрочняющих покрытий.
- ★ Повышение трибологических свойств friction pair (алюминиевая гильза блока цилиндров – поршневое кольцо) более чем на 15%.
- ★ Отсутствие износа контртел (компрессионные кольца).
- ★ Сочетание и совмещение физико-механических свойств в слоистых композициях упрочняющих покрытий.

ЗАЩИЩЕННОСТЬ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Получены патенты:

№ 2288042 «Способ газотермического нанесения покрытий на внутренние поверхности отверстий».

№ 2245938 «Способ газотермического нанесения покрытий на внутренние поверхности отверстий».

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

Гончаров В.С., к.т.н., профессор.

АВТОРЫ

Гончаров В.С., Гончаров М.В., Кристал М.М., Мураткин Г.В., Ельцов В.В.



ТОЛЬЯТТИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УНИ
УПРАВЛЕНИЕ
НАУЧНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Россия, Самарская обл., г. Тольятти,
ул. Белорусская, 14а
тел./факс: (8482) 28-14-23
e-mail: uni_tgu@ttsu.ru

ЗАЩИТНЫЕ И УПРОЧНЯЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ДЕТАЛЯХ АВТОМОБИЛЯ И ИНСТРУМЕНТА УПРОЧНЕНИЕ КОЛЕЦ БЛОКИРУЮЩЕГО СИНХРОНИЗАТОРА



1. СИНХРОНИЗАТОР КПП
2. ОДНОСТОРОННЕЕ УПРОЧНЯЮЩЕЕ ПОКРЫТИЕ 60 МКМ

При постоянном увеличении мощности двигателя и нагрузки на коробку передач, остро стоит проблема повышения ресурса деталей КПП как для серийных моделей, так и для вновь поставляемых на производство. Материал кольца блокирующего синхронизатора латунь, обладающая повышенными антифрикционными свойствами для обеспечения frictionного контакта имеет рельефную часть, разрушающую масляную пленку, однако латунь имеет значительно меньшую твердость шестерни КПП и при увеличении нагрузок, более 10^5 Н/м^2 латунь, не обеспечивает требуемый ресурс детали из-за пластической деформации вершин рельефа конусной части.

Для обеспечения высоких трибологических свойств колец синхронизатора необходимо локальное упрочнение frictionной части кольца с сохранением ее геометрии и антифрикционных свойств, что требует применения сфокусированных газотермических потоков. В Тольяттинском государственном университете, совместно с НТЦ ДТР ОАО "АВТОВАЗ", разработана эффективная технология повышения триботехнических свойств колец блокирующего синхронизатора КПП, для серийных автомобилей семейства "Лада" (ОАО "АВТОВАЗ"), Шевроле-Нива (СП GM – АВТОВАЗ), методом газопламенного напыления. Серийные кольца блокирующего синхронизатора КПП подвергаются напылению со стороны заднего торца (со стороны нагрузки). Сфокусированный, ускоренный поток напыляемых частиц позволяет сохранить свойства латуни (антифрикционные свойства) на вершине рельефа, при этом армирование покрытием упрочняет рабочую грань рельефа, тем самым сохраняет его геометрию.

НАЗНАЧЕНИЕ

Процесс предназначен для упрочнения и повышения трибологических свойств деталей трансмиссии.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Автомобильная промышленность.

ПРЕИМУЩЕСТВА РАЗРАБОТКИ

- ★ Возможность увеличения нагрузок на детали трансмиссии, за счет применения комплексных упрочняющих покрытий.
- ★ Существенное повышение трибологических свойств frictionной пары (кольцо синхронизатора – вал-шестерня КПП) в 4-5 раз.
- ★ Отсутствие износа контртел (вал-шестерня КПП).
- ★ Сочетание и совмещение физико-механических свойств в слоистых композициях упрочняющих покрытий.

ЗАЩИЩЕННОСТЬ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Получен патент:

№ 2238346 «Способ газотермического напыления».

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

Гончаров В.С., к.т.н., профессор.

АВТОРЫ

Гончаров В.С., Гончаров М.В., Криштал М.М., Мураткин Г.В., Ельцов В.В.



ТОЛЬЯТТИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УНИ
УПРАВЛЕНИЕ
НАУЧНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Россия, Самарская обл., г. Тольятти,
ул. Белорусская, 14а
тел./факс: (8482) 28-14-23
e-mail: uni_tgu@ttsu.ru

ЗАЩИТНЫЕ И УПРОЧНЯЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ДЕТАЛЯХ АВТОМОБИЛЯ И ИНСТРУМЕНТА УПРОЧНЕНИЕ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА



1. ИНСТРУМЕНТ ИЗ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ
СТАЛИ И ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ
ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ И ПЛАСТМАСС



P6M5-Fa-N-NbN-Ti-TiN-Ti-TiC
x2000



P6M5-TiN-TiAlN x2000



Нанокристаллическое
TiN x 1000

Недостаточная стойкость режущего инструмента обуславливает необходимость выпуска его в больших количествах. Однако повышение износостойкости за счёт изменения объёмных свойств материалов, как правило, уже не даёт нужного эффекта, так как из-за хрупкости существенно снижаются прочностные характеристики деталей машин и инструмента. К тому же резервы повышения износостойкости за счёт создания новых материалов в значительной мере уже исчерпаны. Промышленности необходимы детали и инструмент, удовлетворяющие высоким требованиям, предъявляемым как к их объёмным свойствам (высокая прочность, ударная вязкость и т.д.), так и поверхностным (высокая износостойкость, низкая способность к схватыванию, высокие антифрикционные свойства и т.д.), кроме того, инструмент должен обладать высокой теплостойкостью и термостабильной структурой со стабильной геометрией.

Ионно-плазменная технология разработанная в данной работе позволяют получить износостойкий комплекс по оригинальной физической модели с плавным повышением твёрдости с 7 ГПа (HRC 62) до 32 ГПа.

НАЗНАЧЕНИЕ

Процесс предназначен для упрочнения и повышения трибологических свойств обрабатываемого инструмента.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Автомобильная промышленность, машиностроение.

ПРЕИМУЩЕСТВА РАЗРАБОТКИ

- ★ Возможность увеличения нагрузок на обрабатывающий инструмент, за счёт применения комплексных упрочняющих покрытий.
- ★ Существенное повышение трибологических свойств frictionной пары (режущий инструмент - обрабатываемая деталь) в 5-12 раз.
- ★ Сочетание и совмещение физико-механических свойств в слоистых композициях упрочняющих покрытий.
- ★ Возможность получения нано структур упрочняющих покрытий с существенным повышением эксплуатационных свойств деталей автомобиля и инструмента.

ЗАЩИЩЕННОСТЬ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Получен патент:

№ 2296813 «Способ упрочнения инструмента».

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

Гончаров В.С., к.т.н., профессор.

АВТОРЫ

Гончаров В.С., Гончаров М.В., Солопов А.В., Мурашкин Г.В., Ельцов В.В.



**ТОЛЬДТИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

УНИ
управление
научных
исследований

Россия, Самарская обл., г. Тольятти,
ул. Белорусская, 14а
тел./факс: (8482) 28-14-23
e-mail: uni_tgu@titsu.ru

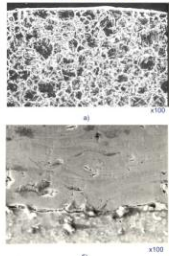
РЕНОВАЦИЯ ТЕПЛОСЕТЕЙ С ПОЛНОЙ КОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТОЙ

ПРОБЛЕМА



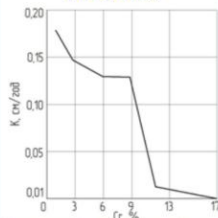
Локальный ремонт теплосетей

СТРУКТУРА



а) Вакуумно-диффузионное - внутренних поверхностей;
б) Газопламенное - внешних поверхностей.

СВОЙСТВА



Скорость коррозии сталей в морской воде в зависимости от содержания хрома при 6,1 % Cr

1. Катастрофическое состояние отечественных тепловых сетей на текущий момент.
2. Низкая долговечность отечественных тепловых сетей (12-15 лет).
3. Высокая экологическая опасность изношенных тепловых и водопроводных сетей.
4. Высокая стоимость локального (ямочного) ремонта.
5. Низкая коррозионная стойкость углеродистых сталей.
6. Низкая жаростойкость, теплостойкость углеродистых сталей.
7. Невозможность применения цинковых и органических покрытий в теплосетях высоких параметров.
8. Нарушение цинковых и органических покрытий при сварке.

НАЗНАЧЕНИЕ

Процесс предназначен для реновации теплосетей с полной коррозионной защитой поверхностей методами: вакуумно-диффузионной металлизации хромом и газотермического напыления системы никель - алюминий - хром.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Жилищно-коммунальное хозяйство, предприятия "ГИДРОИЗОЛ".

ПРЕИМУЩЕСТВА РАЗРАБОТКИ

Разработанная комплексная технология защиты внешней и внутренней поверхностей труб высокоэффективными покрытиями на основе хрома, никеля и алюминия востребована при мелкосерийном (ямочном) и серийном ремонте теплосетей. Коррозионная и жаростойкость покрытий толщиной от 100 мкм низкоуглеродистых сталей не уступает, а порой и выше высоколегированных сплавов типа X25H10T. Невысокая себестоимость производства на уровне высококачественной окраски обеспечивает высокую рентабельность производства и экономическую эффективность. Предлагаемая коррозионная защита обеспечивает высокую экологическую безопасность для человека при длительной эксплуатации тепло и водопроводных сетей, более 50 лет.

ЗАЩИЩЕННОСТЬ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Патенты №2081936, № 2099441, А/С №1093010

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

к.т.н. Гончаров В.С.

АВТОРЫ

Гончаров В.С., Гончаров М.В.



ТОЛЬЯТТИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УНИ
УПРАВЛЕНИЕ
НАУЧНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Россия, Самарская обл., г. Тольятти,
ул. Белорусская, 14а
тел./факс: (8482) 28-14-23
e-mail: uni_tgu@titsu.ru

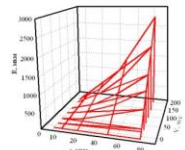
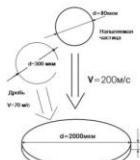
Гибридная технология получения многофункциональных покрытий с межфазной активацией поверхностей

ПРОБЛЕМА



Детали сложной геометрии

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ



Деформация напыляемых частиц от макро до нано уровня, $h=85$ нм

1. Высокий абразивный износ и деформация фасонной поверхности формаобразующих роликов и внутренней поверхности алюминиевых гильз ДВС.
2. Низкий ресурс (160 ч.) формаобразующих роликов.
3. Отсутствие эффективной технологии реновации внутренней поверхности алюминиевых гильз ДВС, при относительно невысоком их ресурсе.
4. Высокая стоимость новых изделий даже при их массовом производстве.
5. Существенная потеря эксплуатационных характеристик изделий при реновации по стандартным технологиям.

НАЗНАЧЕНИЕ

Процесс предназначен для получения многофункциональных покрытий с межфазной активацией поверхности по гибридной технологии.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Восстановление и упрочнение инструмента при массовом производстве автодеталей. Спортивный силовой тюнинг.

ПРЕИМУЩЕСТВА РАЗРАБОТКИ

1. Значительное повышение эксплуатационных характеристик изделий с комплексными покрытиями (в 3-5 раз) при однократной реновации и до 500 раз при многократном использовании, без разрушения материала основы.
2. Значительное повышение точности геометрии и качества упрочняемых деталей, по сравнению с дискретными технологиями, за счет сохранения активированного состояния восстанавливаемой поверхности, путем совмещения технологических операций в единый технологический цикл.
3. Создание самосмазывающих свойств в парах трения - алюминиевая гильза ДВС - поршневое кольцо.

ЗАЩИЩЕННОСТЬ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Патенты №2245938, № 2288042, № 2281812, Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2008147638,02(062331)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

к.т.н. Гончаров В.С.

АВТОРЫ

Гончаров В.С., Гончаров М.В., Брагин А.В.



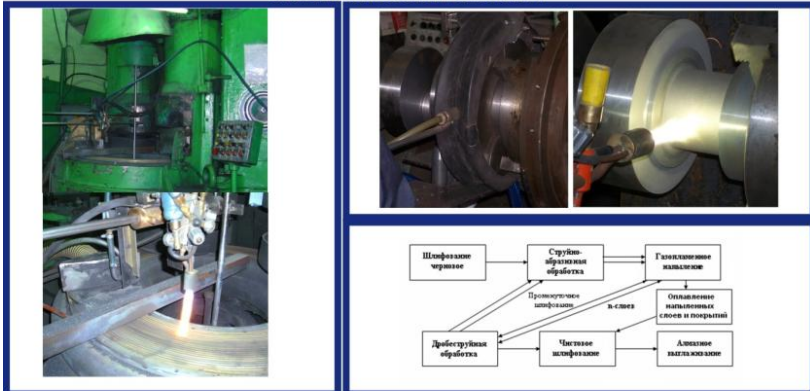
ТОЛЬЯТТИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УНИ
УПРАВЛЕНИЕ
НАУЧНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Россия, Самарская обл., г. Тольятти,
ул. Белорусская, 14а
тел./факс: (8482) 28-14-23
e-mail: uni_tgu@ttsu.ru

Комплексная технология восстановления крупногабаритных изделий газотермическим методом, с применением локальной камеры

Этапы комплексной технологии



ПРОБЛЕМА

Высокий абразивный износ и потеря служебных характеристик крупногабаритных изделий и узлов действующего оборудования; техническая невозможность выполнения операций по реставрации крупногабаритных изделий и узлов действующего производства в специализированных камерах газотермического напыления; невозможность получения высокого качества при реставрации крупногабаритных изделий и узлов действующего оборудования ввиду наличия времязатратных операций ведущих к дезактивации поверхности; трудоемкость и длительность дискретных технологий восстановления и упрочнения деталей.

НАЗНАЧЕНИЕ

Процесс предназначен для реставрации крупногабаритных изделий в том числе на действующем оборудовании, по комплексной технологии с применением локальной камеры.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Машиностроительные предприятия производства технологического оборудования и агрегатов.

ПРЕИМУЩЕСТВА РАЗРАБОТКИ

Получена техническая возможность выполнения операций по реставрации крупногабаритных изделий и узлов действующего производства с использованием собственного привода и специализированных станков финишной обработки для выполнения всех технологических операций восстановления с применением локальных камер; значительное повышение точности геометрических размеров и качества упрочняемых деталей, по сравнению с дискретными технологиями, за счет сохранения активированного состояния восстанавливаемой поверхности, путем совмещения технологических операций в единый технологический цикл и применения локальных камер расположенных на обрабатываемых частях изделий, с сохранением единой базы закрепления изделия.

ЗАЩИЩЕННОСТЬ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

В стадии внедрения. Подана заявка на предполагаемое изобретение

АВТОРЫ

Гончаров В.С., Гончаров М.В.
Палагин В.П., Голованов А.В.



Россия, Самарская обл., г. Тольятти,
ул. Белорусская, 14а
тел./факс: (8482) 28-14-23
e-mail: uni_tgu@ttsu.ru