

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.55.Ln, 81.15.Gh, 81.15.Pq, 81.65.-b, 81.70.Jb, 82.80.Yc

Электrolитно-плазменная обработка и нанесение покрытий на металлы и сплавы

А. Д. Погребняк^{1,3}, Ю. Н. Тюрин², А. Г. Бойко^{1,3}, М. Л. Жадкевич²,
М. К. Калышканов⁴, Ш. М. Рузимов⁵

¹ *Сумской институт модификации поверхности,
Сумы, Украина*

² *Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
Киев, Украина*

³ *Отдел пучковой модификации поверхности ИМФ НАН Украины,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

⁴ *Восточно-Казахстанский технический университет,
Усть-Каменогорск, Казахстан*

⁵ *Национальный университет,
Ташкент, Узбекистан*

В обзоре представлены результаты, касающиеся относительно нового направления в физике плазменного электролиза, технологии обработки поверхности, нанесения покрытий, процессов плазменно-электролитного насыщения. Обсуждаются физические и химические основы плазменного электролиза. Показано, что данным способом обработки материалов можно изменять (улучшать) физические, механические, трибологические, коррозионные свойства изделий из металлов. Рассмотрены процессы микродугового оксидирования (или плазменно-электролитного оксидирования) и приведены примеры его использования. Анализируются также процессы электролитно-плазменной закалки приповерхностных слоев конкретных изделий и рассмотрены процессы диффузии, направленного массопереноса и легирования поверхностных слоев металлических изделий.

В огляді представлено результати, що стосуються нового напрямку фізики плазмової електролізи, технології оброблення поверхні, нанесення покриттів, процесів плазмово-електролітичного насичування. Обговорюються фізичні й хімічні основи плазмової електролізи. Показано, що даним способом оброблення матеріалів можна змінювати (поліпшувати) фізичні, механічні, трибологічні, корозійні властивості виробів із металів. Розглянуто процеси мікродугового оксидування (або плазмово-електролітичного оксидування) і наведено приклади його використання. Аналізуються також процеси електролітично-плазмового гартування приповерхневих шарів конкретних виробів і розглянуто процеси дифузії, направленого масопере-

носу і легування поверхневих шарів металевих виробів.

This review presents the results concerning a comparatively new trend in physics of plasma electrolysis, surface-treatment technology, deposition of coatings, and processes of plasma–electrolyte saturation. Physical and chemical principles of plasma electrolysis are discussed. As shown, this way of materials treatment could improve mechanical, tribological, and corrosion properties of metal wares. Processes of micro-arc oxidation (or plasma–electrolyte oxidation—PEO) are considered, and examples of its application are demonstrated. Processes of electrolyte–plasma quenching of near-surface layers of concrete wares are analyzed; processes of diffusion, directed mass transfer, and doping metallic-ware’s surface layers are considered.

(Получено 18 августа 2005 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В данной статье представлен обзор относительно новых процессов электрохимической обработки, которые классифицируются под общим названием «плазменный электролиз». Особый упор сделан на перспективы его использования для модификации поверхностей и нанесения покрытий. Несмотря на некоторые различия материалов для обработки параметров последней и полученных результатов, эти технологии нужно рассматривать как особую группу процессов поверхностной обработки, поскольку каждый раз присутствуют два характерных явления: 1) электролиз жидкой среды с помощью различных электрических потенциалов между материалами изделия и противоположным электродом; 2) это электрический разряд, производимый в или вблизи поверхности изделия.

Явление разряда, связанного с электролизом, было открыто более 100 лет назад Sluginov [1]. Затем оно было детально изучено в 1930-х гг. Gunterschultze и Betz [2]. Но его практически применили впервые только в 1960-х гг., когда McNiell и Gross использовали искровой разряд для нанесения **кадмия ниобата** на кадмиевый анод в содержащем Nb электролите [3, 4]. В 1970-х гг. нанесение оксида на алюминиевый анод в условиях дугового разряда разрабатывалось и изучалось Марковым и коллегами [5, 6]. Позднее эта технология совершенствовалась и получила название (вероятно не совсем точное) «микродуговое оксидирование» [7]. В 1980-х гг. возможности использования поверхностных разрядов для нанесения оксидов на различные металлы изучалась очень детально в России Снежко с соавторами [8–13], Марковым с соавторами [14–16], Федоровым и т.д. [17], Гордиенко с соавторами [8–20] и в Германии Kurze с соавторами [21–24]. На этой стадии появились первые попытки промышленного применения [25–29]. Ученые США и Китая также включились в исследования в этой области [30–32]. Вследствие раз-

розненности информации о процессах феноменологии и, иногда, отсутствие понимания, в большинстве выше перечисленных исследований использовали разную терминологию (не всегда физически правильную), т.е. для одной и той же методики использовали названия «микроплазменное оксидирование», «анодный искровой электролиз», «плазмoeлектролитная анодная обработка», «анодное оксидирование при искровом разряде». Это типичные примеры определений для общего понятия «плазменно-электролитное оксидирование» (PEO).

Параллельно с этими разработками авторы изучали эффекты нагревания при поверхностных разрядах в жидких электролитах. Они использовались для тепловой обработки металлов. Этот метод был назван «нагревание» с соавторами изучали эффекты термодиффузии при плазменно-электролитном нагревании. Там явление диффузии элементов электролита к поверхности электрода также было отмечено. В 1980-х гг. эти эффекты использовались для разработки целого ряда процессов, направленных на насыщение поверхности объемных материалов различными легирующими элементами. Таким образом, появились новые возможности промышленного применения методики, называемой «плазменно-электролитное насыщение» (PES). Однако дальнейшее развитие плазменно-электролитных процессов с точки зрения их более полного использования для широкого спектра поверхности обработок требует лучшего понимания физических и химических основ явлений плазмы, происходящих в электроде при электролизе. В данной статье, чтобы отметить принципы вышеперечисленных плазменно-электролитных процессов, мы будем использовать общий термин — плазменно-электролитное нанесение (PED), который будет включать в себя ряд методов, которые обычно подпадают под названия PEO и PES.

Для упрочняющей термической обработки поверхности инструмента и деталей машин используют нагрев излучением от технологического лазера, электронных пушек или токами высокой частоты. Но высокая стоимость оборудования и низкая эффективность использования материально-энергетических ресурсов ограничивают применение этих технологий.

Вот уже 50 лет известна электролитно-плазменная технология нагрева поверхности изделия и закалки [1]. Эта технология уникальна по своим возможностям изменять свойства поверхности изделий [2]. В электролитно-плазменной технологии передача электрической энергии к изделию осуществляется от металлического анода через слой электролита и плазмы. Плазменный слой формируется из материала электролита в зазоре между жидким электродом и электропроводной поверхностью изделия [1–5]. В качестве жидкого электрода используют электролит на водной основе. Соответствующий выбор состава электролита и электрических режимов

обеспечивает большое многообразие технологий обработки [2]. Основной причиной ограничения при использовании в технологии является низкая надежность нагрева. Это связано, в первую очередь, с нестабильностью образования электропроводного (плазменного) слоя между жидким электродом и поверхностью изделия. В данной статье представлены материалы по технологии термической обработки локальных участков поверхности изделий. Применение специальных нагревателей позволило увеличить проводимость струи электролита, что, в свою очередь, обеспечило выделение энергии на нагреваемой поверхности, соизмеримой по плотности мощности с энергией лазерной плазмы.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

2.1.1. Феноменология

Хорошо известно, что электролиз жидких растворов сопровождается рядом процессов в электроде (рис. 1).

В частности, освобождение газообразного кислорода и/или окислирование металлов происходит на поверхности анода. В зависимости от химической активности электролита относительно металла, процесс окислирования может привести либо к растворению поверхности, либо к формированию окисной пленки. Освобождение газообразного водорода и/или уменьшение катионов также может происходить на поверхности катода. Когда исследуется «обычный» электролитный процесс, например, нанесение гальванических покрытий, электрохимическая обработка, анодирование и др. процессы, протекающие в электродах, обычно рассматриваются в рамках

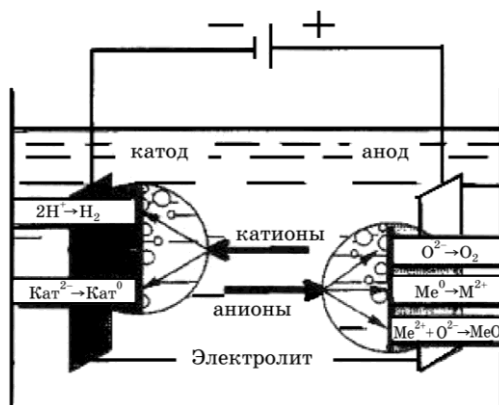


Рис. 1. Электродные процессы в электролизе водных растворов.

упрощенной модели, когда электродно-электролитная граница раздела представляется как двухфазная система (т.е. металл–электролит или оксид–электролит) с однофазной границей, состоящей из двухзарядного слоя.

Конкурирующие процессы (такие как освобождение газа) либо не учитывают, либо выделения учитываются с учетом специальных поправок, например, «выход тока» или коэффициенты «электродной защиты». Однако, как будет показано далее, такое упрощение не всегда справедливо, т. к. при некоторых условиях результаты, полученные при обработке, подвергаются значительному влиянию процессов, происходящих в газовой среде, окружающей электрод и/или в его поверхностных слоях.

2.1.2. Характеристики тока и напряжения

Выше обозначенные процессы влияют на характеристики профиля ток–напряжение в электрохимической системе (рис. 2).

График «типа а» представляет систему металл–электролит, в основе которой лежит выделение газа на поверхности катода. График «типа б» представляет систему, в которой происходит формирование окисной пленки. При относительно низких напряжениях кинетика процессов, протекающих в электроде для обеих систем, под-

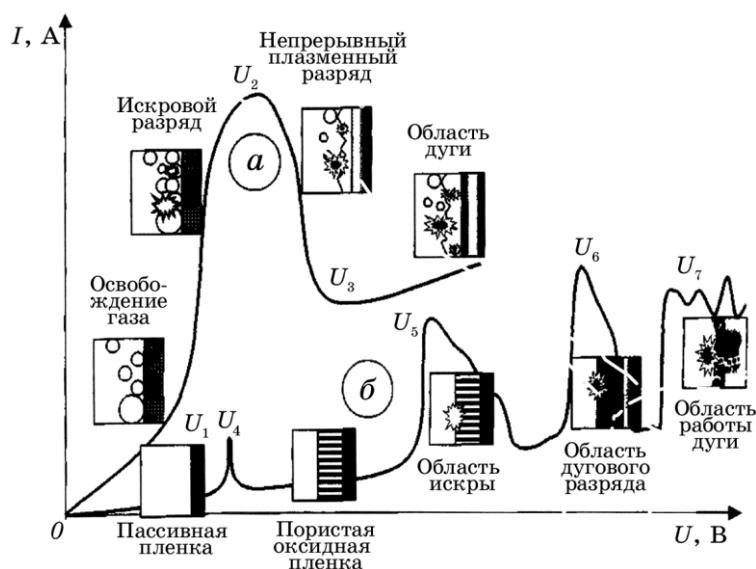


Рис. 2. Два типа диаграмм ток–напряжение для процессов плазменного электролиза: развитие явления разряда (а) в приэлектродной области и (б) в диэлектрической пленке на поверхности электрода.

тверждает законы Фарадея, а характеристики тока–напряжения ячейки варьируют согласно законам Ома.

Таким образом, увеличение напряжения приводит к пропорциональному увеличению тока (область $0-U_1$ в системе «типа а» и $0-U_4$ в системе «типа б»). Однако, когда напряжение переваливает за некую критическую отметку, поведение каждой конкретной системы может значительно меняться.

Для системы «типа а» в области U_1-U_2 увеличение потенциала приводит к колебаниям тока, сопровождающимся люминесценцией. Рост тока ограничивается частично защитным эффектом газообразных продуктов реакции (O_2 или H_2) по всей поверхности электрода. В тех областях, где электрод остается в контакте с жидкостью, однако, плотность тока продолжает расти, вызывая локальное кипение (образование пузырей) в электролите, который непосредственно контактирует с электродом. При переходе в точку U_2 электрод окутывается сплошным облаком газообразных паров плазмы с низкой электропроводностью. Напряжение по всей ячейке переходит в этот тонкий слой вблизи электрода. Напряженность электрического поля E в пределах этой области достигает значения 10^6 до 10^8 В/м.

Этого достаточно для инициирования процессов ионизации в парах облака. Сначала ионизация проявляется как искрение в рассеянных пузырьках газа, затем трансформируется в однородное свечение, которое распределяется по всему облаку паров плазмы. Вследствие гидродинамической стабилизации паров облака в области U_2-U_3 , ток падает и, не доходя до точки $t/3$, свечение разряда трансформируется в интенсивное дугообразование, которое сопровождается характерной низко частотной акустической эмиссией. Поведение систем «типа б» более сложное. Сначала пассивная пленка (сформированная предварительно) начинает растворяться в точке U_4 , которая на практике соответствует потенциалу коррозии данного материала. Затем в области репассивации U_4-U_5 растет пористая оксидная пленка, через которую и происходит большая часть падения напряжения. В точке U_5 напряженность поля в оксидной пленке достигает практического значения, выше которого пленка пробивается вследствие столкновительной или туннельной ионизации. В этом случае наблюдаются искры люминесценции, которые быстро движутся через поверхность оксидной пленки, облегчая ее непрерывный рост. В точке U_6 механизм столкновительной ионизации поддерживается атаками термической ионизации и уменьшенным, увеличенным появлением дуговых разрядов.

В области U_6-U_7 термическая ионизация частично блокируется отрицательным зарядом в объеме утолщающейся оксидной пленки, что приводит к закорачиванию затухающего разряда на подложке. Этот эффект определяет относительно низкую мощность и длительность получающихся в результате дуговых разрядов, т.е. микро-

разрядов, которые обозначены (не совсем точно) термином «микро-дуги» [7]. Благодаря наличию этих микродуг пленка постепенно плавится и сплавляется с элементами, содержащимися в электролите. Выше точки U_7 дуговые микроразряды, проходящие через пленку, проникают через подложку и эффекты, блокирующие отрицательный заряд, не работают больше, трансформируется в мощные дуги, которые могут вызывать деструктивные эффекты, такие как термическое растрескивание пленки [4].

Практически количество вышеперечисленных процессов в электроде может сопровождать область вблизи электродной поверхности.

Простая двухфазная электродно-электролитная модель, которая обычно обозначена в обычном электролизе, должна быть заменена более сложной четырехфазной системой (металл–диэлектрик–газ–электролит), имеющей ряд фазовых границ; в частности, рассматриваются электрохимические системы, которые переходят критические напряжения U_1 – U_5 . Формируются две фазы низкой проводимости, т.е. диэлектрическая и газовая, когда падение основного напряжения концентрируется. Так как сопротивление этих фаз постоянно меняется, очень трудно понять, в какой фазе начинается фаза ионизации [23]. Таким образом, деление электрохимических систем на два типа не точно.

2.1.3. Параметры разряда

Комбинация процессов, одновременно протекающих в электроде, на практике это электрохимические системы, а также однородность электрического поля и параметры электролиза дают вклад в широкое разнообразие характеристик разряда, наблюдаемых при электролизе плазмы. Благодаря этому наблюдаемые в плазме явления некоторые ученые связывают с различием типов разрядов, таких как «тлеющий», «корона», «искровой» [32] или «плазменно-дуговой». Некоторые из основных характеристик разрядов в оксидных пленках, выращенных на алюминии, собраны в табл. 1 [10, 24, 32].

Оценки температуры разряда также сильно варьируют от 800–3000 К [32] до 3000–6000 К [7, 21] и даже 10000–20000 К. Эти различия можно приписывать сложной структуре канала разряда с горячим ядром (6800–9500 К) и «холодной» периферической областью (1600–2000 К), как показали специальные исследования. Диаметр канала разряда и толщина зоны, подвергнувшейся воздействию тепла, оценены как 1–10 мкм и 5–50 мкм, соответственно [10].

2.1.4. Точки критического напряжения

Для практических систем области ток–напряжение, соответст-

ТАБЛИЦА 1. Параметры поверхностного разряда для РЕО алюминия.

Параметры разряда	Электролит			
	8,2% Na_2SiO_3	8% NaAlO_2	96% H_2SO_4	$\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CO}_3$
Плотность дугово-го/искрового разряда ($\times 10^{10} \text{ м}^{-2}$)	2	1–3	0,1	0,1
Частота разряда (кГц)	3	0,5–2	10	—
Длительность дугово-го/искрового разряда ($\times 10^{-4} \text{ с}$)	2	0,1–1	2	0,1–0,2
Плотность заряда ($\times 10^4 \text{ см}^{-2}$)	3	0,2–2	0,02	—
Плотность тока ($\times 10^8 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$)	3	0,4–4	0,1	> 0,1

вующие условиям плазменного электролиза, можно определить по точкам критического напряжения U_1 , показанным на рис. 2. Критические значения U_1 зачастую можно довольно точно оценить на основе теоретических формул; так, U_1 определить по напряженности критического поля E_{c1} для пробоя газового облака следующим образом, согласно теории столкновительной ионизации:

$$E_{c1} = b p \ln \frac{\alpha}{ap}, \quad (1)$$

где a и b — константы, p [Па] — давление пара и α — коэффициент столкновительной ионизации разных видов пара.

Из уравнения (1) напряжение пробоя U_1 в пузырьке пара в воде можно оценить $\sim 40 \text{ В}$, что близко к экспериментально наблюдаемому напряжению искрового горения (обычно 40–80 В) как в катоде, так и в аноде [32].

Область U_2-U_3 можно оценить по критическому значению плотности джоулевой теплоты W_c для конверсии из пузырьков газа в постоянное кипение пленки:

$$jU_{(2-3)} = W_c. \quad (2)$$

Здесь j — это плотность тока. Если допустить, что W_c для жидких электролитов близко по значению к критической плотности теплового потока в случае кипения воды (т.е. $\sim 8 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$), и что j может варьировать в интервале 4–10 кА/м², то легко можно оценить, что $U_{(2-3)}$ составляет от 80 до 200 В, что также находится в согласии с экспериментальными данными.

Напряжение пробоя U_5 можно рассчитать, пользуясь модифици-

рованным уравнением, которое подтверждено экспериментально [2]:

$$U_5 \approx \frac{E}{\alpha} \ln \frac{z}{\alpha \eta C}, \quad (3)$$

где C — концентрация электролита, α — элементный заряд, η — доля электронного тока от общего тока, протекающего через систему. Величины проходящего U_6 и U_7 можно оценить из теории термической ионизации твердых тел [50] с учетом эффективной толщины ($2h^*$ для U_6) или общей толщины ($2h^*$ для U_7) диэлектрической пленки.

Критическая напряженность поля E_{c2} в случае развития процессов ионизации в твердых телах описывается выражением:

$$E_{c2} = \frac{\beta_0 e^{(\beta_0 \text{th} \beta_0) / c} \sqrt{\frac{2k}{2\gamma_{a0}}}}{h c h \beta_0}, \quad (4)$$

где β_0 и c — табличные параметры; k — коэффициент теплопроводности; γ_{a0} (коэффициент в выражении $\gamma_a = \gamma_{a0} e^{\alpha(T - T_0)}$) — активная (электрическая) проводимость диэлектрика при температуре T_0 . Экспериментальные оценки показывают хорошее согласие с уравнением (4), но только для пленок толще 30 мкм.

2.1.5. Усиление физико-химических процессов под действием плазмы

Плазменные явления значительно отличаются от основных процессов в электроде, вследствие как усиления физических и химических процессов в изделии, так и химических процессов (рис. 3). Таким образом, термические и диффузионные процессы, новые плазмохимические реакции и транспортировка макрочастиц (т.е. катафоретические эффекты) при электролизе становятся возможны. Эти процессы используются в различных сферах применения электролиза, например, тепловой обработке с использованием плазмы, плавлении, сварке, очистке, травлении и полировке и нанесение покрытий (т.е. PED) [7]. Среди этих методов плазменного электролиза, FED-группа, которая включает в себя методы PEO [7] и PES, в том числе плазменно-электролитное науглероживание (PEC), плазменно-электролитное связывание (FEE) [57] и т.д., показывает отличные перспективы, как эффективная по стоимости методика для формирования поверхностных слоев высоко трибологических, коррозионно- и термостойких покрытий. Из рис. 3 следует, что слои формируются как результат модификации основных электродных процессов, в основном, усиленными за счет плазмы химическими реакциями и диффузионными процессами на поверхностях элек-



Рис. 3. Отношения между физико-химическими процессами, встречающимися в плазменном электролизе и основных электродных процессах классического электролиза в плазменно-электролитной обработке.

трода. В основном это анодное оксидирование в случае РЕО и электролиз раствора, и уменьшение катионов в случае PES. Роль других физико-химических за счет плазмы и, помогающих формированию поверхностного слоя, менее очевидно, однако они часто взаимосвязаны от химических и диффузионных процессов и, следовательно, также заслуживают детального рассмотрения.

2.1.6. Эволюция тепла при плазменном электролизе

Баланс теплоты на поверхности электрода при плазменном электролизе поддерживается падающей теплотой Q , освобождающейся в приэлектродной области, и поглощением тепла металлической поверхностью и электролитом. Два компонента составляют поток тепла Q , который увеличивается за счет химических реакций и эффекта нагревания Ома в потоке тока, проходящего через поверхность [6], таким образом:

$$Q = \sum \Delta H_i + \Delta UI, \quad (5)$$

где $\sum \Delta H_i$ описывает сумму химических реакций, происходящих на

и вблизи электродной поверхности, а ΔU описывает падение напряжения в области соседней с электродом. Среди этих компонент в приэлектродной области доминирует омическое тепло, т. к. падение напряжения ΔU концентрируется в фазах низкой проводимости, таких как облако пара и/или (как, в частности, в случае РЕО) растущая оксидная пленка. Мощность, генерируемая омическим теплом на поверхности электрода, может сильно варьировать и типично оценивается от 0,1 до 1 МВт/м². Мощность, сгенерированная в результате термического, электрохимического процесса, в комбинации с мощностью плазменных термохимических реакций по переносу импульса ионов на поверхность электрода, обычно менее 1/3 от мощности, которая генерирует омическое тепло. Эти источники сбалансированы поглощением тепла (как электродом-подложкой, так и электролитом):

$$Q + \alpha(T_s - T_e) = -\alpha_s \frac{\partial T}{\partial X}. \quad (6)$$

Здесь T_s и T_e — температура подложки и электролита, соответственно; α_s — коэффициент теплопроводности подложки; α — коэффициент теплопереноса на границе раздела электрод–электролит. Коэффициент теплопереноса может варьировать в широком диапазоне, в зависимости от условий теплообмена на границе раздела электрод–электролит. По аналогии с процессом кипения воды различают разные условия, соответствующие формированию пузырьков и кипению пленки при плазменном электролизе, когда, соответственно, хотят получить прерывающуюся и непрерывную оболочку газов. Диаграмма теплообмена, представленная на рис. 4, показывает, что падающий тепловой поток является основным фактором, определя-

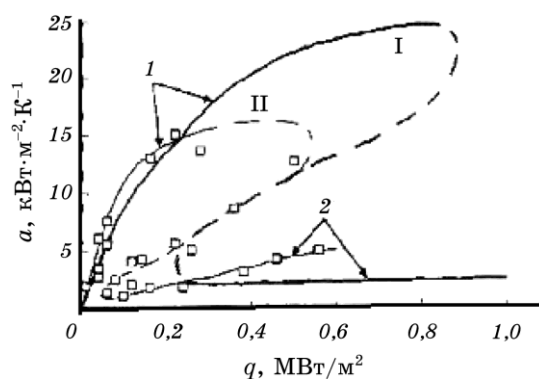


Рис. 4. Диаграмма теплообмена для процесса (I) кипение воды и (II) плазменного электролиза. Графики 1 и 2 соответствуют условиям кипения в виде пузырей и стабилизации испарения пленки, соответственно.

щим условия теплообмена на поверхности электрода.

Однако интенсивное высвобождение газа, вызванное окислением/уменьшением, а также гидродинамический эффект искровых и дуговых разрядов налагают некоторые особенности на диаграмму. Хотя освобождение газа может привести к расширению области непрерывной стабилизации газового облака до более низких тепловых потоков, определение условий разряда, наоборот, может увеличить пузырьковое кипение постоянного состояния.

Два фактора способствуют образованию локализованных разрядов в области, соседствующей с электродом: (а) неоднородное распределение электрического поля вблизи электрода и (б) наличие диэлектрической пленки на поверхности. Поэтому более интенсивное образование дуг обычно наблюдается на острых концах изделий, как при РЕО-, так и при PES-обработках. Далее, формирование пассивирующей оксидной пленки при РЕО-обработке, обеспечивает дугообразование на всей поверхности. Условия пузырькового кипения, поэтому, практически одинаковы для всех процессов РЕО. При этих условиях коэффициент теплопереноса увеличивается пропорционально увеличению приложенного теплового потока и поэтому T_s либо не увеличивается, либо увеличивается медленно до температур не выше 100–180°C (рис. 5).

Напротив, если диэлектрическая пленка не может сформироваться на поверхности электрода, то быстро реализуются условия непрерывного газового облака и a только слегка увеличивается с увеличением приложенного теплового потока (область 2 на рис. 4). При этих условиях возможно высокоскоростное нагревание поверхности электрода. При низких значениях a приповерхностная температура может достичь 900–1200°C всего за 1–3 мин в широком ранге рабочих потенциалов (рис. 6).

Здесь T_s становится линейной функцией приложенного напря-

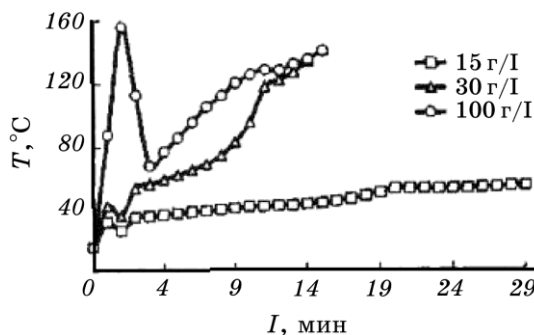


Рис. 5. Температура Al в водном электролите. Концентрация электролита 15 г/л, 30 г/л и 100 г/л изменялась по диапазонам: 0,1–0,05 МВт/м², 0,2–0,1 МВт/м² и 0,5–0,3 МВт/м², соответственно.

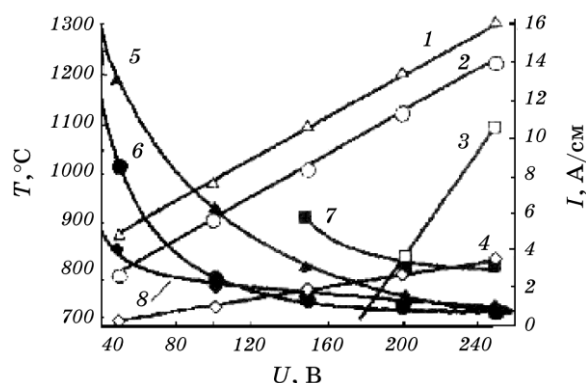


Рис. 6. Потенциал–температура (1–4 светлые) и потенциал–ток (5–8 черные) — характеристики PES-процесса: 1, 5 — боридизация; 2, 6 — науглероживание; 3, 7 — науглероживание–азотирование; 4, 8 — азотирование.

жения, которое, согласно уравнению (5), подразумевает пренебрежимо малый вклад компоненты химического нагрева в общий тепловой поток на электродной поверхности.

Тем не менее, модификация приповерхностного композита все же может произойти, в первую очередь, за счет быстрых процессов внутри диффузии, **инцетрованных** высокой температурой поверхности и усилением за счет сильноточной плотной (низко энергетической) ионной имплантации, где приложено электрическое поле обычно в несколько сотен вольт.

2.1.7. Процессы диффузии

Различие в химическом составе между нагретой поверхностью металлического электрода и газового облака — это как раз то, что руководит процессами диффузии в PED-методах. И диффузия элементов внутри к металлической подложке (т.е. насыщение), и диффузия к поверхности имеют место. Поверхностное насыщение возможно как в анодных, так и в катодных процессах. В зависимости от электролита, возможно композиционное насыщение неметаллическими элементами, такими как О, С, N, В (их комбинациями) или карбидоформирующими переходными металлами, как W, Мо, V и т.д. Насыщение анодных поверхностей неметаллическими элементами обычно осуществляется с помощью водных растворов простых неорганических солей, соответствующих солей, содержащих желаемые элементы и некоторые органические соединения (табл. 2).

Вещества для диффузии выбираются так, чтобы они были отрицательно ионизованы в электролите и под действием приложенного электрического поля поступали в газовое облако и ускорялись при

ТАБЛИЦА 2. Состав электролита для процессов PES.

Процесс	Цель	Состав электролита
Азотирование	Улучшение поверхностной твердости, стойкости к износу и коррозии, усталостной прочности	NaNO_3 , 45%
Науглероживание	Улучшение поверхностной твердости, стойкости к износу, усталостной прочности	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 15%; Na_2CO_3 , 5%
Связывание	Улучшение поверхностной стойкости, теплостойкости и стойкости к износу	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 3%; NaOH , 45%
Науглероживание + азотирование	Улучшение поверхностной твердости и износостойкости	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 15%; Na_2NO_2 , 45%
Науглероживание + насыщение бором	Улучшение поверхностной твердости и износостойкости	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 3%; NaNO_2 , 45%
Азотирование + насыщение бором	Улучшение поверхностной твердости и коррозионной стойкости	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 15%; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 3%; NaNO_2 , 45%

падении напряжения, бомбардируя поверхность электрода. Механизм диффузии [междоузлий](#) и границ зерен превалируют при росте соединений в анодном слое. Ограничение содержания диффундируемых элементов в поверхности электрода определяется их концентрацией в соседнем газовом облаке. Поэтому формирование соединений на аноде также часто сопровождается процессом оксидирования, поэтому оксидный слой часто присутствует на поверхности, например, карбидного, нитридного или слоя борида. Чтобы избежать поверхностного оксидирования, можно использовать метод катодной поляризации. Однако электролиты, используемые при катодном формировании слоев из соединений, обычно более сложные и также, возможно, потребуют использования для эффективности токсических и/или взрывчатых органических веществ.

Диффузия металлов в поверхность электрода может осуществляться с использованием интерополярных кислот. Такой диффузией [адсорбируются](#) на поверхность электрода, где формируется полимерный слой. Далее происходит диффузия металлических элементов по механизму замещения диффузии. Максимальное содержание диффузантов в электроде определяется их концентрацией в адсорбированном полимерном слое. Чтобы увеличить концентрацию, диффузанты в этом слое увеличивают концентрацию электро-

лита и/или используют кислоты с более длинными полимерными цепочками. Однако эти меры могут привести к увеличению вероятности полимеризации электролита. Как и в случае диффузии неметаллов, полимерный слой, адсорбированный на поверхности, нужно удалять после обработки как из соображений плохих физико-механических свойств, так и по эстетическим соображениям.

Несмотря на выше перечисленные недостатки, экстраординарно высокие скорости диффузии, достигаемые при использовании таких методов, — это замечательное свойство методов PES. В сравнении с обычными процессами термически активированного насыщения эффективный коэффициент диффузии при плазменном электролизе увеличивается на 200–250% для неметаллов и 30–50% для металлов.

На эти эффекты, возможно, влияют такие факторы: 1) уменьшение энергии активизации на процессы диффузии в электрическом поле; 2) поверхностная активизация и улучшение адсорбции диффузантов вследствие влияния электрического разряда; 3) увеличение объемной диффузии в результате действия разряда.

2.1.8. Плазмохимические реакции

Еще одной особенностью плазменного электролиза является формирование особых структур на поверхности, таких как метастабильные высокотемпературные фазы, неравновесные твердые растворы, сложные смешанные соединения, стеклофазы и т.д. Эти субстанции формируются в результате плазменных термохимических реакций на поверхности электродов. В зависимости от условий, которые реализуются в приэлектродной области, эти реакции могут происходить либо в разрядах, развивающихся в газовом облаке, либо прямо в поверхностном слое. Соответственно, можно увидеть как пароплазменные, так и плазменные термохимические реакции твердого состояния. Благодаря гибкости границы раздела между паром и жидкостью, реакции первого типа протекают при сравнительно низких мгновенных давлениях и температурах ($p \approx 0,15$ до $0,2$ ГПа, $T_2 \approx 1000$ до 1500°C). При более высоких значениях ($p \approx 10^2$ ГПа и $T \approx 2 \cdot 10^4$ °C) более вероятен второй тип реакций. В соответствии с динамикой явлений разряда, химические реакции плазменного электролиза протекают в два этапа: ионизация и конденсация. На первом этапе происходит столкновение или термическая ионизация в области разряда. Происходящие здесь процессы состоят, в основном, из диссоциации соединений. Эти процессы быстро прогрессируют со значительным экзотермическим эффектом и объемным расширением. Благодаря этому, плазма в канале разряда достигает высоких температур и давлений за период времени менее $\sim 10^6$ с. Электрическое поле в канале разряда отделяет загрязненные

частицы в плазме. Некоторые из них (например, положительные ионы) уходят в электролит, остальные (например, отрицательные) участвуют в процессах на поверхности электрода. Во время второй стадии, температура быстро падает, и компоненты плазмы формируют вещества, которые конденсируются в пределах канала разряда. Так как скорость охлаждения достигает 10^8 К/с, на поверхности при температуре, почти равной температуре окружающей среды, можно обнаружить уникальные высокотемпературные фазы, перенасыщенные твердые растворы и неравновесные соединения. Таким образом, формирование α - или γ - Al_2O_3 , TiO_2 , α - SiO_2 , δ - Nb_2O_5 , ClNb_2O_6 [21], Al_2TiO_5 , BaTiO_3 , NaNbO_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2SiO_2 [17] и некоторые другие соединения на поверхности электродов, о которых сообщалось ранее.

Фазовый состав является принципиальным фактором, который определяет реальный механический или трибологический эффект поверхностного слоя. Прогнозирование фазового состава обрабатываемого слоя представляет собой важную прикладную задачу РЭД. Точный раствор определить довольно трудно, в частности, учитывая трудности точного определения комплексных кинетических параметров, описывающих все реакции, что имеют место в области разряда. Более продуктивный подход, позволяющий получить количественную оценку фазового состава слоя, был предложен в [27], особенно для РЕО-алюминия. Его эффективность состоит в осуществляемом шаг за шагом термодинамическом расчете равновесных продуктов реакций, происходящих в стадиях ионизации и конденсации процесса разряда. Расчеты базируются на принципе максимизации энтропии для гетерофазной мультикомпонентной системы, которая является моделью канала разряда. В рамках такого подхода можно изучать эффект характеристик разрядов, участвующих в процессе и эффект состава канала, его геометрии и термодинамическое состояние (p и T). Это свойство может быть полезным для обозначения и оптимизации режимов обработки при плазменном электролизе.

2.1.9. Эффекты катафореза

Эффекты катафореза, т.е. когда макрочастицы переносятся как к поверхности, так и от поверхности электрода, возможны в сильных электрических полях, реализуемых при плазменном электролизе. Этому переносу способствует гидратация и заряд макрочастиц, а также гидродинамические эффекты, вызванные нагревом поверхности разряда и конвекцией. Хотя внешний перенос может использоваться для очистки поверхности и удаления покрытий и пленок, нанесенных другими методами, перенос к поверхности также широко используется для усиления нанесения покрытий. Размер макрочастиц и плотность энергии при плазменном электролизе — это два ос-

новых фактора, которые влияют на процесс катафореза (и, таким образом, на структуру поверхности) при нанесении покрытий.

Во-первых, нанесение субмакрочастиц с помощью катафореза из коллоидных растворов и нанесение макрочастиц из суспензий в растворе можно рассматривать отдельно. Коллоидные растворы неорганических полимеров такие, как силикаты, алюминаты, полифосфаты, вольфраматы, молибденаты и т.д., а также взвеси порошков оксидов, нитридов, карбидов, боридов и т.д., могут быть использованы для обеспечения большого числа модификаций покрытий.

Во-вторых, электрические режимы при плазменном электролизе можно классифицировать в три основные группы: режимы, которые способствуют сублимации макрочастиц в разряде, окружающем электрод; режимы, которые усиливают спекание макрочастиц на поверхности электрода; режимы, которые генерируют полный синтез макрочастиц в пределах растущей пленки.

Хотя конкретный режим тока и значения электрических параметров этого процесса зависят от конкретной электролитно-электродной комбинации, расширенные классификации, о которых говорилось выше, позволяют прогнозировать возможные структуры депозитов, т.е. псевдодиффузию (I), агломераты (II) или плотный синтез (III).

2.2. Технология PED

2.2.1. Оборудование

Типичные изделия для PED-обработки состоят из электролита и мощного электрического источника (рис. 7).

Электролит — это, как правило, охлаждаемый водой резервуар из нержавеющей стали, который также служит как контрэлектрод.

Его помещают на диэлектрическую основу и удерживают в заземленной стальной рамке, которая имеет изолированную подачу тока и окно для наблюдения за процессом в действии. Электролитная система включает смесь электролита, повторение циклов, систему газовых экстрактов, а также электрические блокировки. Заземленная рамка, дверца с блокировкой и экстрактор с вентилятором обеспечивают безопасность персонала. Для обеспечения плазменного электролиза могут быть использованы различные типы источников мощности [8]. В зависимости от режима приложенного электрического поля, их можно классифицировать в следующие группы.

2.2.2. Источники постоянного тока

Обычно они основываются на двухполупериодной схеме, и это позволяет применять гальваностатические или потенциостатические

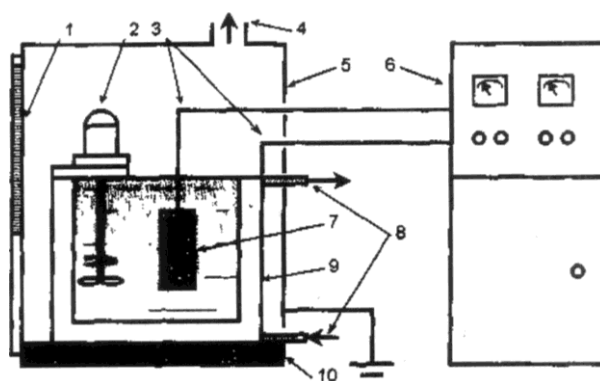


Рис. 7. Оборудование, которое используется для обработки PED: окно (1), миксер (2), соединительные проволоки (3), выпускная система (4), заземление (5), система обеспечения мощности (6), изделие (7), система охлаждения (8), контейнер (9), изолирующая пластина (10).

режимы различных токов. Однако возможности контроля над процессами PED ограничены, т. к. возникают трудности с регулированием характеристик поверхностного разряда. По этим причинам источники мощности постоянного тока используются только в компонентах простых форм и тонких покрытиях.

2.2.3. Импульсные источники постоянного тока

Применение импульсных источников постоянного тока позволяет контролируемое прерывание процесса и тем самым контроль над длительностью дуги. Обе эти особенности позволяют контролировать условия нагревания при обработке и тем самым изменение композиции покрытия и его структура.

Однако, импульсный ток может вызвать дополнительную поляризацию поверхности электрода за счет создания заряженного двойного слоя. В этом случае высокие напряжения до 1000 В могут понадобиться для достижения необходимой плотности тока. Импульсные режимы постоянного тока широко применяются в PEST-технологиях, где нужно относительно низкое напряжение (обычно меньше 450 В). Например, 10 кВт-силиконовый выпрямитель, позволяющий выход постоянного тока при 0 до 450 В, используется при науглероживании-азотировании в плазменном электролизе.

2.2.4. Несбалансированные источники переменного тока

Дополнительной поляризации электрода можно избежать с помощью источников переменного тока, хотя возможность улучшения

контроля над процессом с помощью прерывания тока сохраняется.

Более того, применение несбалансированного переменного тока, т.е. переменного тока с различными амплитудами, меняющее положительную и отрицательную амплитуды, позволяет расширить возможности контроля при нанесении покрытий. Простейшая электрическая цепь такого типа источника мощности — это контролируемый умножитель на основе емкости. В этой электрической цепи сеть высоковольтных емкостей перераспределяют электрическую энергию согласно общему сопротивлению ячейки в положительных и отрицательных полупериодах. Варьированием емкости источника в обоих полупериодах можно независимо настраивать соотношение того, когда, например, применяется источник напряжения, обычно нет необходимости мощного повышающего напряжения трансформатора, чтобы получить высокое выходное напряжение. Весьма удачная комбинация систем контроля над процессом вместе с простым источником привела к тому, что такие источники стали широко применяться в лабораторных условиях для контроля за РЕО-процессами. Однако ограничения по мощности и частота тока являются основными недостатками этих источников, которые ограничивают коммерческое применение.

2.2.5. Источники гетерополярного импульсного тока

Для обеспечения высокой мощности и/или ряда разных частот можно использовать источники гетерополярного импульсного тока. Они основаны на тиристорных или транзисторных-реверсивных конверторах. Если электрические цепи, основанные на тиристорах, позволяют получать прямоугольные или усеченные синусоидальные формы импульсов, то транзисторы позволяют получать дополнительную гибкость в запрограммированных формах импульсов, их амплитудах и длительностях.

2.2.6. Процедура нанесения покрытий

Благодаря своей подчеркнутой простоте, РЕД-процессы успешно конкурируют по стоимости с вакуумным нанесением покрытий и методами электрогальваники. Предварительная подготовка покрытий состоит только в очистке и обезжиривании. Никаких дополнительных мер вроде отжига или поверхностной активации не требуется.

Для нанесения покрытий образца прикрепляются к источнику тока и обычно погружаются в резервуар на глубину 30–50 мм непосредственно под поверхность электролита. Металлический стержень в чехле из фторопласта обычно используется в качестве держателя. После охлаждения электролита активизируются переме-

шивание и откачка газа. Рабочее давление также может применяться на выходе электролита и настраиваться на мощность в соответствии с выбранным режимом. Основные параметры этого процесса такие, как среднее значение тока, амплитуда напряжений катода и анода, температура электролита, записываются. Необходимо отметить, что существует ряд особенностей в выборе параметров процесса, которые характерны либо для оксидирования, либо для формирования нитридов/карбидов.

2.2.7. Мониторинг процессов РЕО

Плотность тока — это основной параметр, который надо контролировать в процессе РЕО-обработки. Обычно, для достижений необходимых условий для плазменного электролиза, плотность тока устанавливается в пределах $0,01\text{--}0,3\text{ А/см}^2$. Согласно первому закону Фарадея, это определяет скорость роста покрытия. По мере роста покрытия, напряжение увеличивается сначала быстро, затем медленно, пока не установятся постоянные условия плазмы. Критическая скорость изменения напряжения соответствует установлению искрового разряда на поверхности электрода (U_s). Эта величина очень зависит от характеристик комбинации металл–электролит и обычно располагается в интервале $120\text{--}350\text{ В}$. На первой стадии процесса наблюдается искрение в виде однородного белого света, окружающего электрод. По мере роста покрытия оно меняется и предстает в виде отдельных желтых искр, которые быстро движутся через поверхность (U_6). Постепенно плотность искр уменьшается, однако их мощность увеличивается. Наконец, появляются несколько красных пятен, медленно движущихся через поверхность (U_7). Время от времени эти мощные дуги приводят к колебаниям тока и повреждению покрытия. Поэтому, как только обнаруживаются такие дуги, процесс немедленно заканчивают.

2.2.8. Мониторинг процессов при PES

Обработку PES можно проводить с использованием как анодной, так и катодной поляризации изделия. Выбирая полярность изделия, необходимо учитывать, что анодная обработка предпочтительнее, когда присутствие тонкого внешнего оксидного слоя поверх зоны диффузии не мешает. Катодная обработка часто сопровождается освобождением кислорода и поэтому требует тщательного рассмотрения условий безопасности.

В отличие от оксидирования, при PES-обработке, напряжение является основной характеристикой, которую надо контролировать. Контроль над процессом состоит в том, чтобы при быстро рас-

тушем напряжении в первой стадии и поддержании статистических условий во второй стадии температура обработки была стабильной.

На начальном этапе первой стадии быстрое увеличение напряжения вызывает образование многочисленных пузырьков на поверхности электрода вследствие электролиза раствора и освобождения джоулевой теплоты. Характеристики тока–напряжения в цепи подпадают под закон Ома в данной точке. Когда значение U_1 достигает примерно 75 В, пар внутри пузырька вырывается наружу и получается искровой разряд. Возрастание приложенного напряжения вызывает увеличение интенсивности искрения. Когда характерное напряжение U_3 достигает 175 В, это искрение пузырьков вокруг электрода трансформируется в однородное свечение. О полном отделении электрода от электролита, образовании сплошного облака пара свидетельствует резкое падение величины тока на поверхности электрода. Условие РЕС-обработки, т.е. когда температура образца является линейной функцией напряжения, в настоящее время известно. Обычно при обработке плотность тока составляет 0,5–1 А/см².

Во второй стадии, чтобы поддержать необходимую температуру образцов, фиксируют определенную величину напряжения. Плазма в области свечения содержит активные ионы, например, углерода, азота, которые реактивно наносятся на поверхность и диффундируют во внутрь под влиянием высокой локальной температуры и концентрации активных веществ. В этих условиях насыщение поверхности часто достигается всего за 3–5 мин, и затем процесс завершается.

Для обоих процессов после того, как покрытие сформируется, образцы просто очищаются (струей воды) и высушиваются.

3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА

3.1.1. Выбор электролита для РЕО

На практике обработка РЕО требует тщательного подбора комбинации металл–электролит.

В случае РЕО этого можно достичь на основе тестов поляризации, которые обычно используются для исследований пассивации металлов. Рисунок 8 показывает, что различают 6 основных групп:

- 1 — растворы солей, которые обеспечивают быстрое растворение алюминия, например, NaCl, NaClO₃, NaOH, HCl, NaNO₃;
- 2 — электролиты, обеспечивающие медленное растворение металла, например, H₂SO₄, (NH₄)₂S₂O₈, Na₂SO₄;
- 3 — электролиты, обеспечивающие пассивацию металла в узком интервале напряжений, например, ацетат натрия или фосфорная кислота;
- 4 — фтористые электролиты, которые характеризуются сложным поведением, например, KF, NaF;

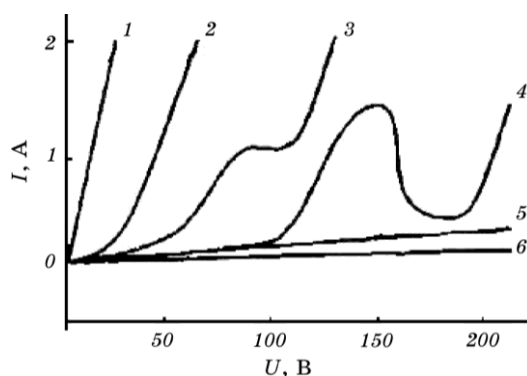


Рис. 8. Функция $I = f(U)$ различных электролитов, протестированных для обработки РЕО для алюминия. Анодная поляризация может привести к: быстрой диссоциации металла (1); медленному растворению металла (2); пассивации металла в узком интервале напряжения (3); сложному поведению с широким интервалом пассивации (4); легкой пассивации (5) и сильной пассивации металла (6).

5 — электролиты, обеспечивающие слабую пассивацию металла;
6 — электролиты, обеспечивающие сильную пассивацию металла, например, борные кислоты и соли углеродных и фосфорных кислот, неорганические полимеры (например, силикаты, алюминаты, вольфраматы, молибдениты) и фосфаты щелочных металлов, которые могут формировать анионы полимеров.

Как видно из рис. 8, электролиты группы 4–6 позволяют легко достичь напряжения искрового разряда и наиболее успешно используются для получения покрытий с помощью технологии РЕО. Эти электролиты классифицируются в четыре группы с точки зрения их вклада в состав покрытия: а) растворы, которые вносят в покрытие только кислород; б) электролиты, содержащие анионные компоненты, которые вносят другие элементы; в) электролиты, содержащие катионные компоненты, которые вносят другие элементы; г) суспензии, обеспечивающие катафорезную транспортировку макрочастиц, которые дают вклад в состав покрытия.

В электролитах группы (б) и (в) покрытие формируется как путем оксидирования подложки, так и с помощью нанесения на поверхность подложки других составляющих электролита. Это позволяет получить широкий спектр модификаций состава покрытий и их свойств, и поэтому эти группы считаются наиболее перспективными.

Коллоидные растворы силиката натрия или калия, а также многокомпонентные электролиты, основанные на силикатах, широко используются при РЕО-обработке. Помимо силикатов раствор может содержать вещества, которые увеличивают проводимость электролита, например, Na (0,5–20 г/л), NaOH или KOH (1–50 г/л)

и/или обеспечить оксидный слой со стабилизирующими элементами, например, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (40 г/л), глицерином (10 г/л), Na_2CO_3 или K_2CO_3 (≤ 500 г/л) и модифицирующими компонентами, например, NaAlO_2 (2–20 г/л), $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (≤ 150 г/л). Для особых целей, чтобы интегрировать эффекты катафореза в процессе оксидирования, в электролиты вводят тонкие порошки твердых материалов с высокой точкой плавления и/или сухую смазку (для улучшения стойкости к трению и износу).

3.1.2. Выбор электролита для PES

Для процессов PES выбор электролита относительно прост. Для примера, электролит для PES/N состоит из органических соединений, содержащих C/N и до 5–10% электролита в проводящем растворе, например, $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. В отличие от обычных обработок на риск или жидкой основе с использованием цианида, разные экологически приемлемые органические соединения могут использоваться для получения с помощью плазмотермического разложения, желаемых ионов углерода/азота и/или их атомов в процессе обработки. Таким образом, формамид (HCONH_2), этаноламид ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) и карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ обычно используются для азотирования, нитронауглероживания и науглероживания, соответственно.

Содержание воды влияет на электрические параметры, т.е. при содержании воды менее 5% увеличивается критическое напряжение, которое стабилизирует плазменное облако, если больше 10%, то это приводит к резкому увеличению крутизны кривой напряжения температуры.

4. СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ

4.1.1. Оксидные покрытия и алюминиевые сплавы

Структурные исследования обычно показывают три четких области в покрытиях, полученных методом PEO на Al-сплавах (рис. 9).

Пористая наружная область состоит преимущественно из низкотемпературных аморфных к X-излучению фаз. Плотная внутренняя область формируется при высокотемпературной модификации, тогда как комплексные фазы элементов сплава подложки наблюдаются в тонкой межфазной области ниже этого плотного слоя. Относительные размеры этих областей, их структура и состав подвержены существенному влиянию состава подложки, состава электролита и режима обработки. Полные исследования этих эффектов проводились при обработке Al-сплавов в растворах кремния. Было установлено, что применение щелочных и щелочных с растворенным

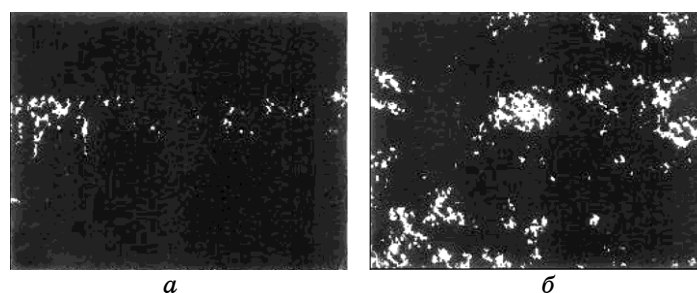


Рис. 9. Микрофотографии оксидного покрытия, полученного методом РЕО, для алюминиевого сплава. (а) Снимок с электронного микроскопа для сечения покрытия, где (1) — это область пор (внешняя часть), (2) — плотная середина (внутри) и (3) — тонкий слой (диффузионный) состоящий из комплексной фазы. (б) Оптическая картинка поверхности переходной области после полировки, с помощью которой удаляли пористые внешние слои, чтобы показать распределение фаз высокотемпературного алюминия (светлые участки) и алюмосиликата (темные области).

кремнием растворов (например, 2–20 г/л Na_2SiO_3) и 2–4 г/л КОН) приводит к уширению внутреннего плотного слоя, который, в основном, состоит из γ - и α - Al_2O_3 фаз (рис. 9), при этом присутствуют какие-то комплексные фазы Al–Si–O. Относительное содержание более твердой фазы увеличивается при увеличении плотности тока. Содержание α -алюминия может достигать 60% для покрытий, сформированных на содержащих медь алюминиевых подложках, тогда как γ - Al_2O_3 фаза преимущественно формируется на магнийсодержащих алюминиевых сплавах. Покрытия, основанные на фазах, формируются на материалах подложки, содержащих кремний.

Растущая концентрация силиката в электролите приводит к ускоренному росту покрытия вследствие включения Si в структуру покрытия и формирования комплексных фаз Al–Si–O (табл. 3). Таким образом, формируется промежуточный слой с двухфазной структурой (рис. 9, б), в котором соотношение фаз может варьировать в широком интервале. Элементное распределение по толщине

ТАБЛИЦА 3. РЕО-режимы и некоторые характеристики оксидных пленок.

Na_2SiO_3 (г/л)	Время обработки (мин)	Плотность тока (А/дм ²)	Толщина покрытий (мкм)	Al–Si–O- стехиометрия	Отношение Al_2O_3 к Al–Si–O
2	120	12	85	$\text{Al}_{0,26}\text{Si}_{0,08}\text{O}_{0,06}$	1,0
4	80	25	75	$\text{Al}_{0,23}\text{Si}_{0,10}\text{O}_{0,67}$	0,6
6	60	25	110	$\text{Al}_{0,22}\text{Si}_{0,12}\text{O}_{0,65}$	0,4
20	25	25	120	$\text{Al}_{0,13}\text{Si}_{0,19}\text{O}_{0,68}$	0,1

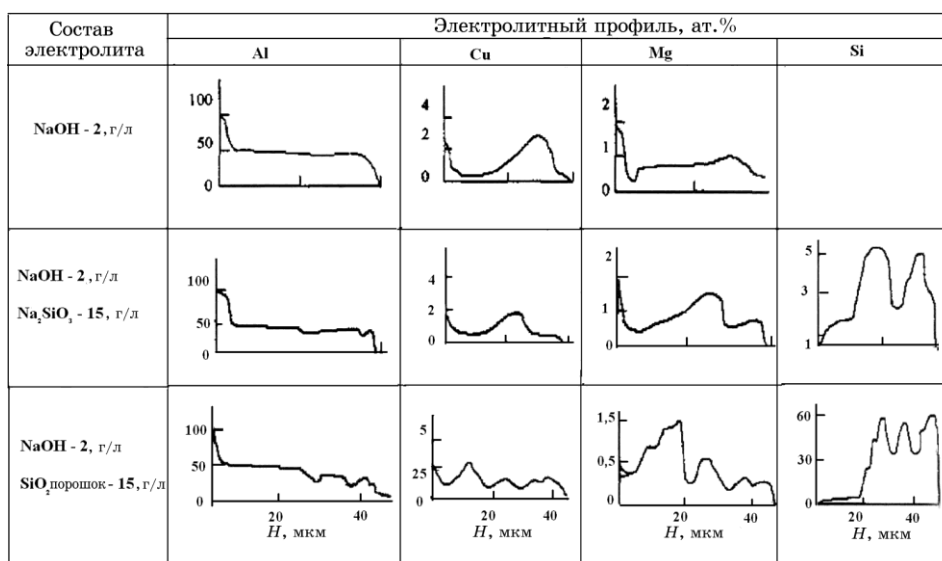


Рис. 10. Распределение элементов (атомные проценты) в оксидных покрытиях, полученных методом РЕО для Al–3,0Cu–1,5Mg–0,5Mn-сплава в щелочном и силикатно-щелочном растворе.

покрытия, когда кремний присутствует в щелочном электролите, меняется в зависимости от типа частиц, содержащих кремний. Покрытия, сформированные в щелочном растворе 2 г/л без кремния, показывают однородное распределение Al по толщине и особенные элементы сплава в подложке, например, Cu и Mg, смещенные в сторону поверхности, в соответствии с их взаимодействием с кислородом (рис. 10). Элементное распределение по толщине покрытия, когда кремний присутствует в щелочном электролите, меняется в зависимости от типа частиц, содержащих кремний.

Добавление в электролит силиката натрия 15 г/л приводит к тому, что от 3 ат. % до 5 ат. % кремния проникает в покрытие и существенно уменьшается концентрация Cu и Mg, которая, в свою очередь, увеличивается в межфазной области. Положение максимумов содержания Cu и Mg также смещается в сторону подложки. Когда кремний вводится в виде тонкого порошка, содержание Si в покрытии увеличивается (до 40–60% на поверхности), но оно неоднородно распределяется по толщине. Соответственно, профили Al и других составных сплава также меняются. Когда используют щелочные растворы с растворенным кремнием, однородность толщины покрытия зависит от состава электролита.

Однородные покрытия можно получать только при наличии каких-то сбалансированных комбинациях кремния и щелочи, увеличение концентрации силиката ведет к увеличению роста покрытия

на торцах образца, где процессы поликонденсации кремния облегчены вследствие более интенсивного искрения.

Напротив, увеличение щелочной концентрации вызывает локальное растворение оксидного слоя и образование ямок по поверхности образца. Оксидные покрытия, полученные в концентрированных растворах силиката (50–300 г/л), толще и более однородны. Они имеют, однако, увеличенный внешний слой, который может достигать 90% от общей толщины покрытия. Преимущественно такие слои аморфны к X-излучению и обычно состоят из 40–43% Si, 1–4% Al, 1–4% Na и 49–58% O. Как правило, эти силикатные покрытия имеют структуру в виде пенки с высокой объемной пористостью и относительно низкими механическими свойствами. Состав этих покрытий можно изменить только за счет введения в электролит дополнительных субстанций. Часто для этих целей используют электролиты, содержащие тонкие порошки Al_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , MgO , Cr_2O_3 [27, 28]. Однако, вследствие высокой объемной пористости, распределение элементов в таких покрытиях чрезвычайно неоднородно.

4.1.2. Нитридно-карбидные поверхностные слои на сталях

Точно таким же образом, как и при обычной обработке с термохимической диффузией, поверхностные слои, полученные на сталях методом PEN/C, состоят из двух областей. Ниже поверхности внутренняя диффузионная зона перлита и сохранившегося аустенита (с диффузионными элементами в твердом растворе) медленно переходят во внешний «белый» слой, сформированный первично из нитридов и карбидов железа. Характеристики этих структурных областей зависят от приложенного напряжения, режиме обработки и типа диффундирующего элемента. Рисунок 11 показывает кинетические характеристики PES-обработки мягкой стали углеродом и азотом, которые применяют либо отдельно, либо одновременно. Ясно, что одно-

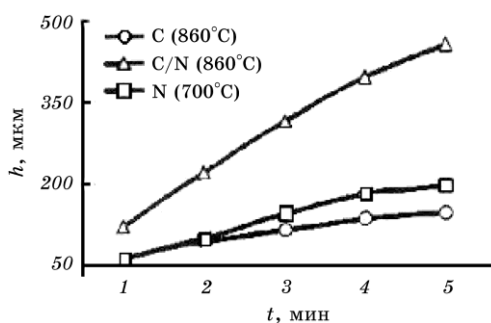


Рис. 11. Кинетика роста покрытия в различных условиях протекания процесса PES.

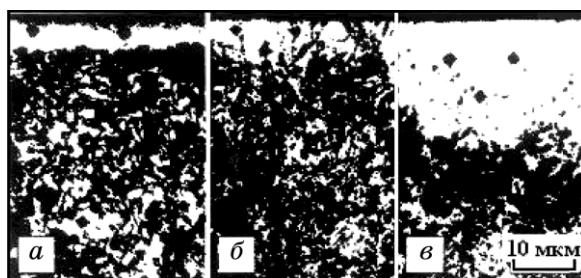


Рис. 12. Микрофотографии сечения поверхностного слоя стали 0,4С–1,0Сг после 4 мин обработки: (а) РЕН при 640°С, (б) РЕС/Н при 800°С и (в) РЕО при 860°С.

временная диффузия углерода и азота обеспечивает намного более быстрое насыщение поверхностных слоев и получение более толстого слоя. Полярность электрода слабо влияет на кинетику насыщения.

На рис. 12 показаны фотографии с электронного микроскопа для сечений типичных насыщенных поверхностных слоев, полученных с помощью плазменного электролиза. Нитридное покрытие типично состоит из внешнего «белого» слоя, связанного с внутренним диффузионным слоем, содержащим смесь нитридов и азотосодержащую смесь нитридов и толщиной 40–50 мкм (рис. 12, а). В карбонитридном покрытии граница раздела между «белым» слоем и зоной диффузии карбонитридных $\alpha\text{-Fe}_{(\text{C-N})}$ фаз более размыта (рис. 12, б).

Вследствие быстрого охлаждения в потоке электролита, здесь наблюдаются, в основном, мартенситные структуры. В охлажденном на воздухе карбидном покрытии (рис. 12, в) «белый» слой толще, α -диффузионная зона, состоящая из цементита и перлита, соответственно, тоньше. Температура, при которой протекает этот процесс, чрезвы-

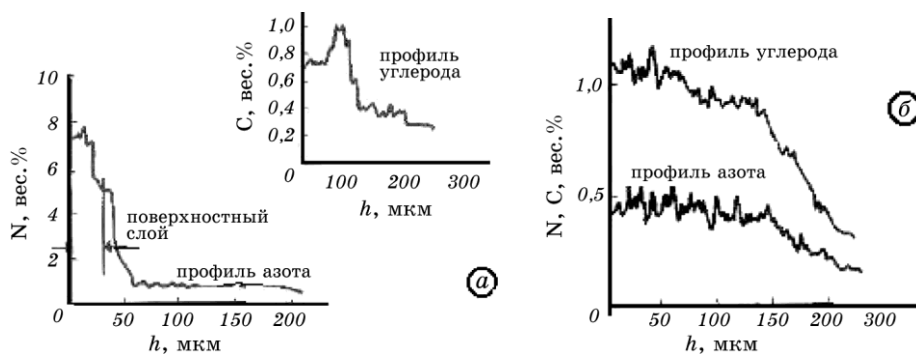


Рис. 13. Профили азота и углерода в малоуглеродистой стали (SAE1020), которая была обработана с использованием процесса РЕС/С в течение 2 мин при (а) 670°С и (б) 820°С.

чайно важна, чтобы достичь одновременного насыщения С и N. Профили концентрации азота и углерода во внешнем поверхностном слое и внутренние диффузионные слои, образовавшиеся либо при 670°C, либо при 820°C, исследовались, и было обнаружено, что всего за 3 мин (рис. 13) образовывались слои толщиной 100–150 мкм, а иногда и толщиной до 200 мкм. Однако распределение элементов в слое каждый раз было разным. При 670°C образуется внешний «белый» слой толщиной 10–20 мкм, содержащий 5–6% N и всего 0,7% С, тогда как максимальное содержание углерода (1,23%) наблюдается во внутреннем слое на глубине 100 мкм (рис. 13, а). В противоположность этому, диффузия углерода превалирует над диффузией азота при высоких температурах (рис. 13, б). При 820°C это приводит к уменьшению среднего максимального содержания азота до всего 0,46% при среднем максимальном содержании углерода 0,91% (теперь уже на поверхности) (рис. 13, б). Микроструктура внешнего и внутреннего поверхностных слоев трансформируется из хорошо выраженного «белого» слоя с хорошо выраженной зоной диффузии в слой с повышенной диффузией только, сформированный преимущественно из высококачественного углерод-азотного мартенсита.

5. ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ

5.1. Механические свойства

Оксидные покрытия могут придавать значительное упрочнение алюминиевым подложкам. Этот эффект наиболее отчетливо заметен на плоских листовых подложках, когда наблюдается 100–200% увеличение эффективного модуля Юнга. Это увеличение зависит от толщины листа и относительной глубины оксидного слоя.

Эффективная адгезия оксидного слоя по оценкам микроинденто-

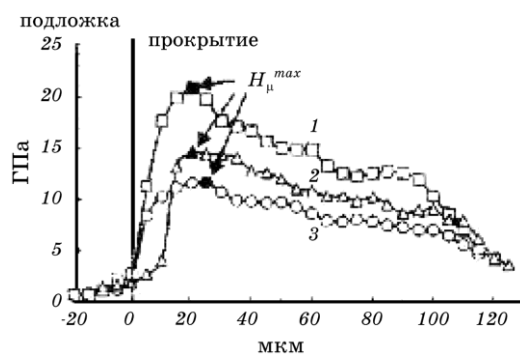


Рис. 14. Профили микротвердости в оксидных покрытиях на основе: (1) α -алюминия, (2) γ -алюминия и (3) мультифазной.

ра [16] имеет тенденцию увеличиваться с толщиной покрытия. В покрытиях толщиной 200–250 мкм сила адгезии может достигать 350–380 ГПа, т.е. сравнима с пределом растяжения подложки в случае алюминия. Одним из объяснений увеличения адгезии является структурное изменение внутренней области покрытия вследствие процессов диффузии.

Также вероятно, что более толстые покрытия дают лучшую опору нагрузке, и что межфазная область поэтому менее подвержена напряжению при приложении нагрузки.

Структурные вариации имеют тенденцию создавать неоднородное распределение твердости по всему оксидному покрытию (рис. 14). Обычно, самая твердая — 30 мкм от границы раздела покрытие–подложка и связана с максимальным содержанием высокотемпературных фаз в зоне плотного внутреннего слоя. Максимальные значения твердости соответствуют 17–22 ГПа для покрытия на основе α -алюминия, 10–15 ГПа для γ -фазных покрытий и 4–9 ГПа для покрытий, основанных на муллите. В каждом случае пористые внешние области покрытия обладают низкой твердостью.

6. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

6.1. Износостойкость

Пленки, полученные на Al-сплавах методом PEO, демонстрируют стойкость к абразивному износу, сравнимую со стойкостью композитов на основе WC, покрытий, полученных на основе диффузии боридов и корунда. Рисунок 15 иллюстрирует относительную износостойкость различных материалов и покрытий, показывая при этом

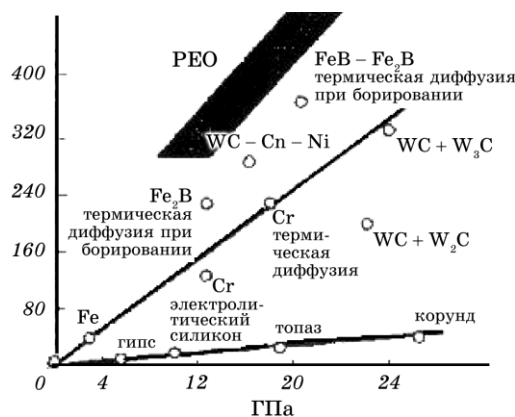


Рис. 15. Диаграммы относительной износостойкости (ϵ_w) некоторых материалов относительно талька. H — твердость материала.

потенциальные возможности покрытий, полученных методом РЕО.

С учетом изменений пористости и, как следствие, неоднородного распределения твердости в покрытии, мы различаем следующую последовательность режимов (см. рис. 16): высокая скорость износа внешнего слоя (рис. 16, зона I) вызвана относительно низкой твердостью и пористостью; минимальная скорость износа внутренней области покрытия (зона II) связана с наибольшей твердостью и наименьшей пористостью в этой области; резкое увеличение скорости износа на границе раздела покрытие–подложка (зона III), которое связано с внезапным уменьшением твердости вследствие того, что опора нагрузки достигает мягкой, необработанной алюминиевой подложки.

Износостойкость компонентов в коррозионных средах можно улучшить за счет плазменного электролиза. Например, хорошая износостойкость получена в среде, содержащей гидроуглеродные и фосфорные соединения. Здесь механизм износа оксидных слоев отличаются от таковых самого металла. Ухудшение механических и коррозионных свойств металлов могут происходить одновременно. В противоположность этому, на оксидной поверхности эти процессы могут происходить раздельно. Износ происходит в областях, контактирующих с контртелом, тогда как коррозия имеет место в

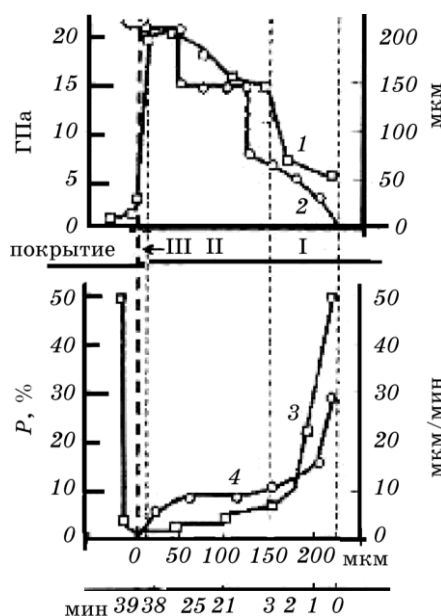


Рис. 16. Изменения износа I (1), твердости H (2) и скорости износа dI/dt (3) от времени и пористость P (4) в покрытии толщиной h после обработки РЕО; толщина области I (внешний/пористый слой) составляет 30–60 мкм области II (внешнего плотного слоя) — 100–170 мкм и области III (диффузионного слоя) — 3–5 мкм.

порах оксидного слоя.

7. ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ТРЕНИИ

7.1.1. Трение со смазкой

Характеристики трения оксидных покрытий в условиях трения со смазкой исследовались как для масляных, так и для водных сред. Уменьшение коэффициента трения для пары оксид–сталь с обычных 0,4 для стали до $\mu \approx 0,015$ фиксировали, когда оксидная пленка пропитывалась маслом. Характеристики трения системы «блок на диске» для РЕО-покрытий на алюминиевых сплавах друг против друга исследовали в промышленной воде и морской воде. Было установлено, что комбинированная пара покрытий на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показали $\mu = 0,023\text{--}0,025$ при давлениях до 16 МПа. Пара покрытий на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показали $\mu = 0,005\text{--}0,008$ до критического давления 8 МПа. Пары трения, основанные на муллитных покрытиях, могут выдерживать критическое давление до 4 МПа.

7.1.2. Трение без смазки

Тесты «игла на диске» для Al_2O_3 , стали и WC–Co-шарика с противоположной стороны проводили в вакууме в азотной и воздушной средах при контроле влажности. Результаты, показанные на рис. 17, можно объяснить с учетом как механических, так и химических компонентов контакта трения. Коэффициенты трения контактирующих материалов со сложными механическими свойствами, таких как оксидные покрытия против Al_2O_3 или покрытие против самого себя, в основном, определяются трибохимическими взаимодействиями между контактирующими поверхностями. Эти взаимодействия сильно зависят от состава внешней среды. Так, например, увеличивающаяся влажность воздуха до 80% обеспечивает формирование тонкой смазывающей пленки диоксида алюминия, что приводит к уменьшению коэффициента трения.

Трение материалов с различными механическими свойствами, таких как оксидные покрытия со сталью и WC–Co, сопровождается постоянной перестройкой контактной области трения. Благодаря этому, химическое взаимодействие в области контакта ускорителя «пальца» с поверхностью приводит к увеличению коэффициента трения. Чтобы уменьшить сухое трение, в таких парах наносят тонкие углеродные пленки поверх оксидных покрытий. Это позволяет достичь коэффициента трения от 0,49–0,62 до 0,17–0,32 против обратной стороны шарика WC–Co. Последние исследования показывают, что вся толщина оксидного покрытия может иметь сильное влияние на механические свойства в зависимости от режи-

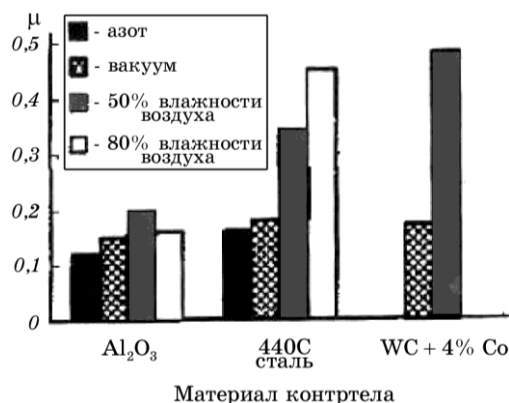


Рис. 17. Характеристики трения («палец по диску») для покрытий РЕО для различных материалов в различных средах.

ма контакта. В терминах всех трибологических характеристик толстые покрытия РЕО ведут себя лучше при скольжении, царапании и столкновении, тогда как тонкие удивительно эффективны при столкновении и легком скольжении. Покрытия РЕО средней толщины показывают очень плохие результаты для всех трибологических тестов. Вероятно, существует значительная область, куда можно подогнать микроструктуру и состав этих покрытий, а также их толщину для оптимизации поведения в конкретных условиях контакта. Если рассматривать отличные характеристики по выдерживанию нагрузки РЕО-алюминиевых покрытий, то существует также множество перспектив для разработки новых многослойных и гибридно-дуплексных покрытий для защиты алюминия.

7.1.3. Жаропрочность

Поскольку алюминий и кремний оба имеют высокие точки плавления, можно ожидать хорошие жаропрочные свойства таких покрытий. Однако коэффициент термического расширения этих слоев существенно отличается от материала подложки (в 10 раз). Тем не менее, покрытия, полученные, например, в концентрированном силикатном электролите вполне успешно противостоят значительным внешним потокам тепла без нарушения адгезии (частично вследствие высокой пористости).

7.1.4. Диэлектрические свойства

Высокое электрическое сопротивление и прочность на пробой у кремния и алюминия обеспечивают хорошие диэлектрические

свойства покрытий РЕО. Значения собственного сопротивления получено как $2,7 \cdot 10^{14}$ до $3,5 \cdot 10^{13}$ Ом. В этом отношении покрытия, полученные в растворе с содержанием растворенного силиката от 1 до 5 %, обладают лучшими свойствами.

Электрическая резистивность — это тоже фактор в плазменном электролизе. Она уменьшается, когда процесс трансформируется в режим дугового разряда, затем остается постоянной, независимо от времени оксидирования. Хотя эти свойства менее хороши, чем у натриевого стекла [4], эти покрытия можно использовать как низко-вольтовый диэлектрический материал, если выбрать соответствующий способ обработки.

8. ПОВЕДЕНИЕ НИТРИДНЫХ, КАРБИДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

8.1.1. Микротвердость

Механические характеристики нитридного/карбидных поверхностных слоев были оценены на примере стали SAE1020 после обработки РЕС/С в течение 3 мин в электролите, состоящем из $\text{HCONH}_2 + 8\%$ ($\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$). Приложенный отрицательный потенциал 220 В и 250 В создал поверхностные температуры 670°C и 820°C, соответственно. Типичные профили твердости для этих насыщенных слоев показаны на рис. 18.

Твердость внешнего поверхностного слоя уменьшилась при увеличении напряжения электрода в соответствии с изменением в микроструктуре поверхности от «белого» слоя железо-нитрид до увеличенного диффузного слоя железо-углерод-азот. Высокая поверхностная прочность ($HV\ 1300$) сменяется резким уменьшением на некоторой глубине (т.е. составляет значение ниже, чем у «белого» нитридного слоя) для образцов, обработанных при 220 В. Гра-

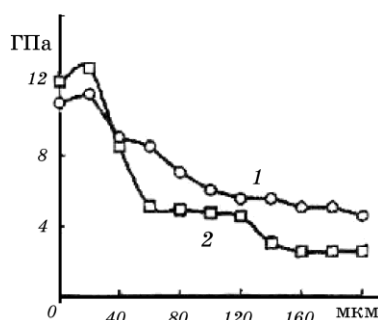


Рис. 18. Типичные профили твердости для стали SAE1020, обработанной РЕС/РЕН в течение 3 мин при 250 В (1) и 220 В (2).

диент уменьшения твердости, однако, более маленький для образцов, обработанных при 250 В.

8.1.2. Трение и износ

Высокая твердость поверхностных слоев при PES-обработке создает возможность улучшения трения и износа для многих материалов, но стали — это самый очевидный кандидат. Исследовали абразивный износ для нержавеющей стали (0,2% С, 13% Cr) в сравнении с обычным термическим упрочнением и PEN-обработкой при 620°C в электролите, содержащем хлористый аммоний и азотную кислоту. Увеличение износостойкости на 15–20% было отмечено у образцов, подвергнутых обработке азотным насыщением. Если они получались с использованием одного и того же электролита, то толщина слоев составляла до 0,5 мм, а твердость 6–9 ГПа. Более твердые слои получали при температуре 700–750°C. Они состояли из 30 мкм внешнего «белого» нитридного слоя и внутренней диффузной зоны мартенсита с высоким содержанием азота. Характеристики трения для этих слоев при игле на диске скольжения без смазки против спеченного TiC (твердостью 29 ГПа) собраны в табл. 4. Результаты эти показывают, что хотя коэффициент трения μ у PEN-слоев не был са-

ТАБЛИЦА 4. Трибологические характеристики нитрида титана.

Режим обработки			H_{μ} (ГПа)	Характеристики трения		
Электролит	T (°C)	τ (мин)		μ	I (мкм/мин)	$T_{\text{пост}}$ (°C)
Углеродистая сталь (0,4% С, 1% Cr)						
Без обработки			2–2,5	0,42	270	120
NH ₄ Cl, 11%; HNO ₃ , 5%	750	5	8,5–9	0,34	18	70
NH ₄ Cl, 11%; HNO ₃ , 11%	750	5	9	0,25	22	70
		2	8,5–9	0,25	20	70
Инструментальная сталь (1% С, 1,5% W, 1% Mn, 1% Cr)						
Термическая диффузия борирования			3–4	0,3	40	140
Термическое упрочнение			7–8	0,2	32	100

мым низким, они должны, однако, были показать нам более низкие скорости износа I и температура в контактной зоне.

Линейная скорость износа сравнивалась для образцов до и после обработки с плазменным электролизом.

Результаты также показали, что обработанные образцы имели гораздо лучшую износостойкость.

8.1.3. Поведение коррозии

Коррозионное поведение образцов SAE1020, обработанных методом PEN/С в течение 3 мин при 220 В рассматривалось таким образом, что образцы погружали в раствор 0,1 N фосфорной кислоты на 10 мин, затем прикладывали напряжение переменного тока. Сравнение значений коррозионной стойкости показало, что коррозионная стойкость была, примерно, в 30 раз выше у обработанных образцов SAE1020, чем у необработанных. Подобные улучшения также наблюдались у ферросплавов.

9. ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ ЗАКАЛКА СТАЛЕЙ И ЧУТУНА

9.1.1. Электрические процессы в нагревателе

Распределение электрической энергии и формирование плазменного слоя можно проследить на схеме нагревателя (рис. 19), который содержит металлический анод с характерным размером D_a и сквозными отверстиями. Через эти отверстия протекает электролит, который на дистанции H сжимается диэлектрическими стенками до диаметра выходного сопла D_k и направляется к поверхности изделия. Скорость электролита увеличивается пропорционально отношению суммарной площади отверстий в аноде и площади сопла.

Взаимодействие электрических и гидродинамических полей в

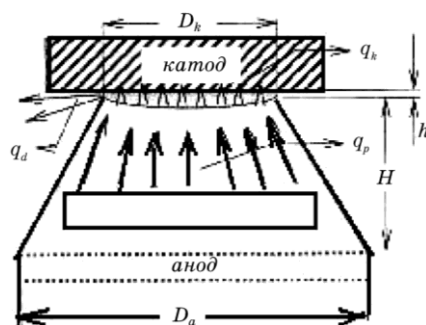


Рис. 19. Схема электролитно-плазменного нагревателя.

подобных устройствах описано в работах Г. А. Остроумова [33]. В объеме электролита, между электродами, имеют место перекрестные эффекты. С одной стороны, электрическое поле создает в текущей среде объемные силы механической природы — «пондеромоторные силы». Эти силы в уравнениях гидродинамики прибавляются к силам инерционной, гравитационной, барической и вязкостной природы. С другой стороны, гидродинамические потоки среды, заряженной электричеством с плотностью p , осуществляют электрические токи конвекции.

Полная плотность тока в электролите есть сумма плотностей трех независимых токов. Это, прежде всего, ток проводимости или «миграционный ток» — ионы движутся относительно вмещающей их жидкости под действием сил электростатической природы вне зависимости от их собственной концентрации или от движения всей жидкости. Затем диффузионный ток — ионы одинакового сорта диффундируют под действием осмотического давления относительно окружающей жидкости как электрически нейтральные молекулы против градиента их собственной концентрации вне зависимости от напряженности электрического поля или движения жидкости. И, наконец, конвективный ток — ионы перемещаются текущим раствором так, как, если бы они были «вморожены» в нейтральную жидкость, вне зависимости от напряженности поля или градиента их концентрации.

Линейная комбинация трех плотностей токов в приближении полной диссоциации записывается для каждого сорта ионов соотношением Нернста–Планка [34]:

$$J_i = u_i p_i E_i - \varphi_0 u_i / z_i \text{grad} p_i + \nu p_i. \quad (7)$$

Здесь u_i и z_i обозначают характерные параметры ионов номера $i = 1, 2, 3, \dots$ — их подвижность и валентность; $p_i = n_i z_i e$, n_i , j_i — локальная объемная плотность распределения электрических зарядов, концентрация ионов и плотность тока, обусловленные ионами только сорта i ; E , ν — напряженность электрического поля и механическая скорость потока жидкости; $\varphi_0 = kT/e$ — специфический осмотический потенциал, равный для водных растворов при комнатной температуре $T = 300$ К примерно 25,9 мВ; k , e — постоянная Больцмана и модуль заряда электрона.

В водном растворе Na_2CO_3 образуются ионы Na^+ , CO_3^{2-} , OH^- , H^+ ; ионы, имеющие отрицательный заряд, отдают избыточные электроны при прохождении через отверстия анода, катионы увлекаются гидродинамическим потоком электролита и рекомбинируют на катоде — поверхности изделия.

Сортов ионов много, взаимодействия их между собой, с электродами и с изолирующими стенками нагревателя достаточно сложные, но

при большом объемном заряде и высокой скорости протекания электролита конвективный ток много больше диффузионного и миграционного тока, что позволяет при расчете их не учитывать [33]. Только за счет гидродинамической составляющей можно обеспечить достаточную проводимость электролита и существенно, до $3 \cdot 10^3$ Вт/см², увеличить плотность мощности нагрева поверхности.

Преобразование электрической энергии в тепло идет, в основном, в плазменном слое на нагреваемой поверхности изделия-катода. Распределение энергии в нагревателе можно представить в виде:

$$Q_k = U_{ak} J_{ak} - Q_p - Q_d, \quad (8)$$

где Q_k — энергия, идущая на нагрев плазменного слоя и катода; Q_p — энергия, затрачиваемая на испарения плазмообразующего электролита; Q_d — энергия излучения плазменного слоя; J_{ak} — электрический ток, проходящий через плазменный слой; U_{ak} — напряжение электрического потенциала в плазменном слое (см. рис. 19).

Так как толщина плазменного слоя небольшая ($h = 2-3$ мм) по отношению к длине периметра слоя ($D_k = 30-50$ мм), то рассеянием энергии в виде излучения (Q_d) можно пренебречь. Нагрев электролита есть следствие диффузионного и миграционного тока. В нагревателе имеет место преимущественно конвективный механизм проводимости, что объясняет низкие потери на нагрев электролита. Эксперименты показывают, что они составляют 5–10% от всей затрачиваемой мощности. Основные затраты энергии идут на формирование плазменного слоя и нагрев поверхности изделия.

В плазменном слое энергия к изделию передается в виде специфичной формы неравновесных электрических разрядов [35, 36–39]. Разряды имеют вид пленки с низкой температурой газа и высокой температурой электронов. Они имеют диффузионную привязку и находятся вблизи поверхности жидкого электрода-анода. Под действием изменяющегося давления в местоположении разряда, поверхность жидкого электрода имеет колебательное движение. В результате, величина зазора между жидким электродом и поверхностью катода, периодически изменяется. Напряженность электрического поля в самом электролите невысокая (до 10 В/см), но в слое плазмы напряженность имеет переменную величину и может достигать 1000–100000 В/см (см. рис. 21 ниже).

В зависимости от напряженности электрического поля и температуры электролита и металлического катода можно проследить пять характерных областей взаимодействия между поверхностями жидкого электрода и изделия-катода [38] (рис. 20).

Первая область зависимости напряжения электрического поля между анодом и катодом составляет $U = 60-120$ В. Электролит (жидкий электрод) омывает поверхность холодного катода (рис. 20, а).

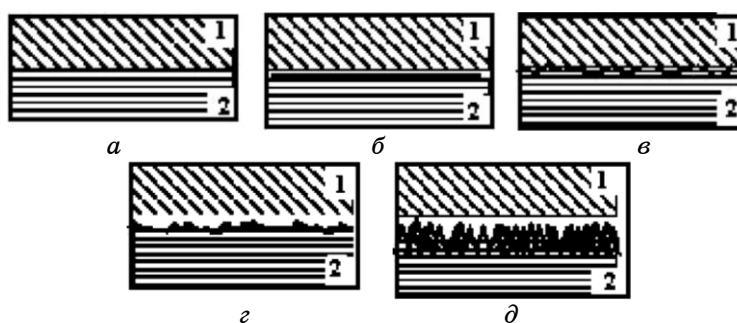


Рис. 20. Вид на сечение зазора между металлическим катодом (1) и жидким электродом анодом (2) при различных напряжениях электрического потенциала: а) $U=60-120$ В; б) $U=80-160$ В; в) $U=120-200$ В; г) $U=180-260$ В; д) $U=240-320$ В.

Температуры электролита на поверхности катода меньше температур кипения электролита. Вторая область $U=80-160$ В характеризуется повышением температуры поверхности катода выше температуры кипения электролита. На катоде появляется тонкий парогазовый слой (рис. 20, б), что снижает величину тока с увеличением напряжения. Поверхность катода не нагревается. Анализ вольтамперной характеристики электролитно-плазменного нагрева при использовании водного раствора карбоната натрия (Na_2CO_3) показывает [37], что при увеличении напряжения после $80-160$ В силы тока снижается. Третья область — $U=120-200$ В. Наблюдаются резкие колебания тока, что свидетельствует о кипении электролита и прохождении электрических разрядов в разных точках межэлектродной области. Колебание поверхности электролита обеспечивает касание его поверхности катода, что обеспечивает существование одновременно местного нагрева и охлаждения (рис. 20, в). Четвертая область — $U=180-260$ В. Между поверхностями катода и электролита образуется устойчивый газовый слой (рис. 20, г). Наблюдается стабильное свечение при катодной области, что свидетельствует о стабилизации разрядов и снижении тока. В данном случае устойчивый парогазовый слой снижает напряженность электрического поля [38]. Вследствие нагрева катода, реализуется термоэлектронная эмиссия $J_T=60-700$ А/(см²·К) [40], которая компенсирует снижение проводимости парогазового слоя.

Дальнейшее повышение напряжения (до $240-320$ В) повышает напряженность электрического поля в плазменном слое (рис. 21), что обуславливает автотермоэлектронную эмиссию электронов и формированию электрических разрядов. Слой в межэлектродном пространстве имеет стабильное свечение (рис. 20, д). Напряженность электрического поля в плазменном слое на 2–4 порядка вы-

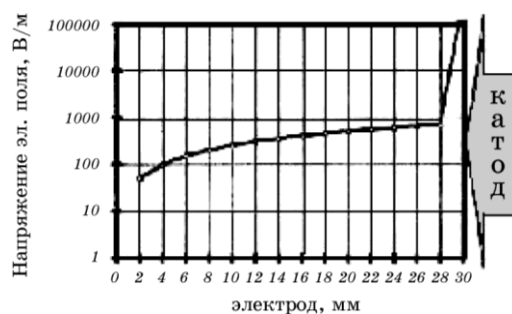


Рис. 21. Изменение напряженности электрического поля между поверхностью изделия катодом и анодом, размещенным в электролитном нагревателе.

ше, чем в электролите (рис. 21).

9.1.2. Нагрев и охлаждение изделия

Проводились экспериментальные работы по определению температуры на поверхности образца. Образец изготавливали из сплава на основе железа с содержанием углерода 0,3%. Измерение температуры проводили термопарами, которые изготавливались методом естественного термического спаивания в двух слоях изделия-образца на глубине 1,0 и 2,0 мм от нагреваемой поверхности. Размещение спаев приведено на рис. 22. Термический спай получали методом сварки торца проволоки из алюминия к доньшку отверстия в образце (рис. 22). Термодары нормировали нагревом в муфельной печи и одновременным измерением температуры эталонными термометрами.

При определении температуры поверхности образца принималось, что весь тепловой поток идет от поверхности в глубину изделия.

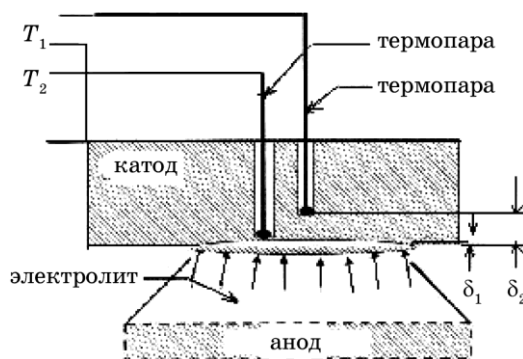


Рис. 22. Схема размещения термических спаев в поверхностном слое образца при измерении температуры в процессе электролитно-плазменного нагрева.

лия. Считалось, что сечение нагреваемого слоя в десятки раз меньше нагреваемой площади на поверхности изделия, и рассеянием теплового потока пренебрегали. Это допущение позволяет рассчитать температуру на поверхности изделия-катода по результатам экспериментального измерения температуры в двух слоях образца. Результаты измерения температуры обеспечили возможность расчета величины теплового потока по формуле

$$N = gF \quad (9)$$

или удельного теплового потока — $g = \lambda / \delta (T_2 - T_1)$. Здесь N — величина теплового потока; g — удельный тепловой поток; F — нагреваемая площадь образца; λ — теплопроводность нагреваемого материала; δ — расстояние между термическими спаями; T_1 и T_2 — температура соответственно первого и второго слоя в изделии. Тогда температуру T_0 поверхности образца рассчитывали по формуле:

$$T_0 = T_1 + g(\delta_1 / \lambda_1). \quad (10)$$

Вышеприведенную формулу получили при допущении, что толщина слоя материала от поверхности до первого слоя равна δ_1 . Здесь λ_1 — теплопроводность материала при температуре T_1 , g принимается по результатам эксперимента с измерениями температур T_1 и T_2 .

Результаты эксперимента представлены в виде графика изменения температуры поверхности от времени нагрева (рис. 23). Нагрев и охлаждение образца осуществлялся при различной величине электрического потенциала.

Исследования показали, что при включении в электрическую цепь нагревателя электрического потенциала 320 В идет нагрев поверхности образца. Плотность мощности энергии на катоде настолько высока, что практически через 5–10 с начинается плавление поверхностного слоя. Скорость нагрева на поверхности изделия достигает 500°C/с (рис. 23, кривая 1).

При периодическом включении высокого напряжения электрического потенциала (320 В) и низкого (200 В) наблюдается периодическое увеличение и понижение скорости нагрева, что дает возможность увеличить время и получить более толстый нагретый слой (рис. 23, кривая 2). Подключение в электрическую цепь нагревателя напряжения в 200 В характеризуется тем, что поверхность практически не нагревалась в течение 8–12 с (рис. 23, кривая 3). Это обусловлено тем, что в начальный момент времени электрической цепи происходят скачки тока от 0 до 50–60 А/см², что соответствует периодическим переходам между первой, второй и третьей области взаимодействия жидкого электрода-анода и поверхности изделия (рис. 20). Длительность этого процесса до 12 с. Затем после образования паро-

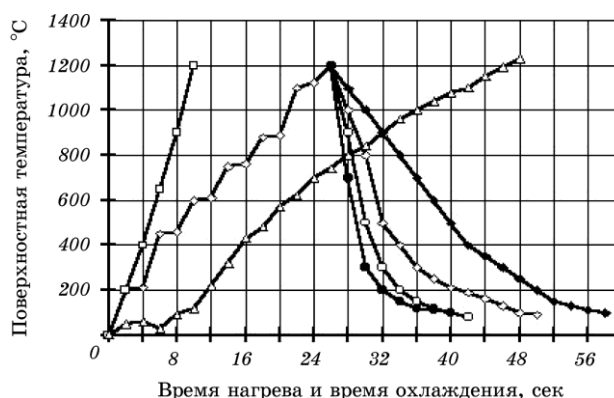


Рис. 23. Температуры поверхности изделия в зависимости от времени нагрева (1, 2, 3) и охлаждения (4, 5, 6, 7) при периодическом подключении электрического потенциала, который имеет напряженность: 1 — $U_1=320$ В; 2 — $U_2=200$ В, $U_1=320$ В, $U_{охл}=30$ В; 3 — $U=220$ В и при охлаждении: 4 — $U_{охл}=60$ В; 5 — $U_{охл}=40$ В; 6 — $U_{охл}=20$ В; 7 — $U_{охл}=0$ В.

газового слоя (рис. 20) с относительно небольшой электропроводностью $\sigma=0,5-0,7 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ плотность тока падает до номинального значения: $J=5-8 \text{ А/см}^2$. Эксперименты показали, что время до образования устойчивого плазменного слоя зависит от величины электрического потенциала (рис. 23).

При напряжении до 200 В поверхность изделия может не нагреваться десятки секунд (рис. 23, кривая 3). Это 1-, 2- и 3-я области взаимодействия между поверхностями жидкого электрода и изделия-катода (рис. 20). Периодическое повышение и понижение напряжения электрического потенциала сопровождается периодическим переходом из пятой в четвертую или даже третью область взаимодействия. Это позволяет чередовать высокую плотность мощности нагрева поверхности с низкой и в результате получить среднюю скорость нагрева поверхностного слоя изделия $30-60^\circ\text{C/с}$ (рис. 23, кривая 2). Подключение электрического потенциала в момент охлаждения поверхности изделия позволяет снижать скорость охлаждения (рис. 23, кривые 4–7), и создает возможность закаливать изделия, которые изготовлены из сплава с высоким содержанием углерода [41]. Снижение скорости охлаждения объясняется тем, что подключение дополнительного электрического потенциала увеличивает время существования плазменного слоя, обеспечивая плавный переход от пятой к четвертой, затем к третьей и второй области взаимодействия между поверхностями жидкого электрода и изделия-катода (рис. 20).

Периодически изменяя плотность мощности нагрева можно получать закаленные слои, толщиной 0,5 мм, 1,5 мм, 4 мм, 6 мм, 7 мм, 8 мм и 9 мм. В данном случае нагрев осуществлялся при периодиче-

ском включении высокого напряжения $U_1 = 320$ В на 2 с и низкого напряжения $U_2 = 200$ В на 4 с. При суммарном времени нагрева, равном 30 с, толщина закаленного слоя составляет 4 мм. Суммарный нагрев в течение 70 с обеспечивает толщину закаленного слоя 9 мм. Эксперимент проводился на плоском образце, который имел толщину 50 мм и содержал 0,5 вес.% углерода. Нагрев и охлаждение осуществляли нагревателем, который имел диаметр выходного сопла 35 мм. В качестве электролита использовали 13% водный раствор карбоната натрия. Твердость упрочненного слоя измерялась твердомером.

Анализ результатов эксперимента (рис. 24) показывает, что чередование включения электрического потенциала при напряжениях $U_1 = 320$ В и $U_2 = 200$ В обеспечивает прогрев поверхности изделия на глубины до 10 мм. При этом максимальная твердость поверхностного слоя (900 кг/мм^2) практически не зависит от толщины упрочненного слоя. Твердость упрочненного слоя изделия плавно понижается от максимальной (900 кг/мм^2) к твердости основы ($250\text{--}300 \text{ кг/мм}^2$) и, как правило, не зависит от времени нагрева. Периодическое изменение напряженности электрического поля между поверхностями жидкого электрода и изделия изменяет плотность мощности нагрева поверхности, что обеспечивает управление электролитно-плазменным нагревом и создание необходимых термических режимов для формирования закалочных структур.

Плотность мощности нагрева рассчитывали по экспериментально измеряемым величинам тока, напряжения и площади нагрева. Нагреватель имел диаметр выходного сопла 30 мм. При изменении напряжения электрического тока от 200 до 300 В величина тока изменялась в пределах 30–45 А. Соответственно, плотность мощности

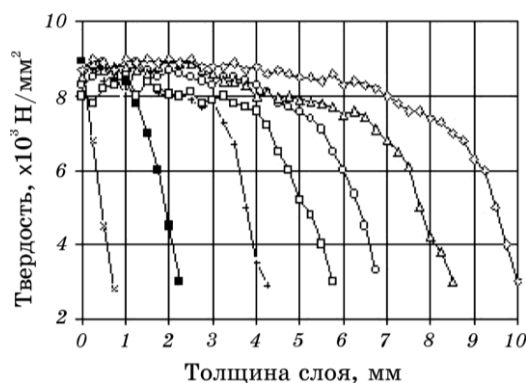


Рис. 24. Твердость закаленного слоя на поверхности сплава (0,50% С) в зависимости от времени (t) нагрева и напряжение электрического потенциала (U): \times — $U_1 = 320$ В, $t = 5$ с; \blacksquare — $U_1 = 320$ В, $t = 15$ с; $+$ — $U_1 = 320$ В, $U_2 = 200$ В, $t = 30$ с; \square — $U_1 = 320$ В, $U_2 = 200$ В, $t = 40$ с; \circ — $U_1 = 320$ В, $U_2 = 200$ В, $t = 50$ с; \triangle — $U_1 = 320$ В, $U_2 = 200$ В, $t = 60$ с; \diamond — $U_1 = 320$ В, $U_2 = 200$ В, $t = 70$ с.

нагрева изменялась от $1 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^3$ Вт/см². Кроме того, возможность управления плотностью мощности электрических разрядов обеспечит использование электролитно-плазменной обработки в технологиях очистки, плавнения и пайки [35–38, 42].

9.1.3. Термоциклическая закалка

Известно, что получение микрокристаллической структуры сплава с более высокими значениями (на 20–30% выше) прочностными характеристиками, включая и усталостную прочность, получают «маятниковой» термоциклической обработкой (ТЦО) [43]. Способ ТЦО включает четырех, пятикратный нагрев до температур на 30–50°C выше и, соответственно, охлаждение на 50–80°C ниже температуры превращений. В технологии термической обработки ТЦО осуществляется, как правило, при печном нагреве. Представляет интерес исследовать возможность осуществления электролитно-плазменной термоциклической обработки участков поверхности изделия.

Периодическое отключение электрического потенциала обеспечивало понижение температуры поверхностного слоя изделия ниже температуры фазовых превращений [44]. Охлаждение поверхности, в паузах между подключением высокого напряжения, осуществлялось электролитом при напряжении $U_{\text{охл}} = 20\text{--}36$ В или вообще без подключения электрического потенциала, $U_{\text{охл}} = 0$ В. На рис. 25 приведена диаграмма подключения электрического потенциала.

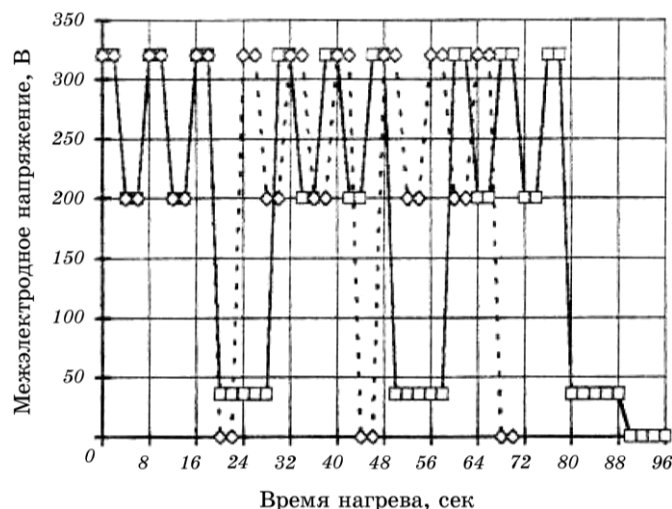


Рис. 25. Диаграмма периодичности подключения электрического потенциала при термоциклическом нагреве: \diamond — $U_1 = 320$ В, $U_2 = 200$ В, $U_{\text{охл}} = 0$; \square — $U_1 = 320$ В, $U_2 = 200$ В, $U_{\text{охл}} = 36$ В.

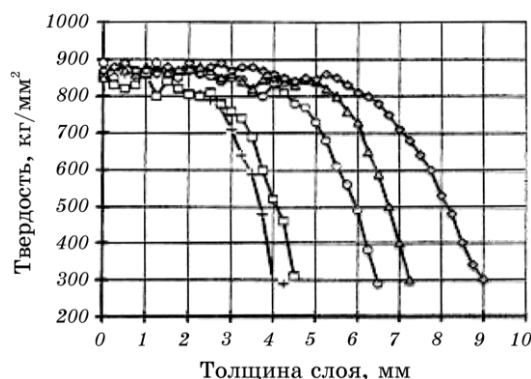


Рис. 26. Твердость поверхностного слоя образца сплава (0,50% С) после термоциклической обработки. Время охлаждения между циклами (t_p), электрический потенциал при охлаждении ($U_{охл}$): + — $t_p=10$ с, $U_{охл}=0$; □ — $t_p=6$ с, $U_{охл}=0$; ○ — $t_p=4$ с, $U_{охл}=0$; △ — $t_p=2$ с, $U_{охл}=0$; ◇ — $t_p=10$ с, $U_{охл}=36$ В.

После 2–3 циклов нагрева осуществляли полное отключение потенциала или переключение его на $U_{охл}=36$ В. Нагрев поверхности изделия начинали одновременным включением электрического потенциала $U_1=320$ В и $U_2=200$ В (рис. 25). Затем напряжение понижали до $U_2=200$ В путем отключения электрического потенциала $U_1=320$ В. Периодическое включение–отключение электрического потенциала обеспечило прогрев слоя на поверхности изделия выше температуры фазовых превращений. Затем осуществляли переключение напряженности электрического потенциала на $U_{охл}=36$ В, что обеспечивало охлаждение поверхностного слоя ниже температуры фазовых превращений. Последующие повторения цикла нагрева и охлаждения позволяли осуществить режим термоциклической закалки [43, 44].

Эксперименты показали (рис. 26), что полное отключение на $t_p=6$ –10 с электрического потенциала, по-видимому, ведет к охлаждению поверхности образца. Это не позволяет накапливать тепло в изделии, и упрочненный слой имеет толщину до 4 мм. Снижение времени отключения до $t_p=2$ –4 с почти в два раза повышает толщину слоя. Переключение повышенного потенциала на пониженное $U_{охл}=36$ В даже в течение $t_p=10$ с (рис. 26) не ведет к переохлаждению поверхностного слоя. Толщина слоя за три цикла нагрева и охлаждения достигает 9 мм.

9.1.4. Процессы массопереноса и легирования при электролитно-плазменной обработке чугуна

В экспериментах [45] использовались два анода (из меди и вольф-

рама). Электролит представлял собой двенадцатипроцентный водный раствор кальцинированной соды (Na_2CO_3). В качестве нагреваемых объектов-образцов использовались чугунные гильзы для дизельных двигателей. Обработку проводили по внутренней поверхности гильзы. Предварительно применяли электролит с медным анодом, и изделие прогревали в течение 10 час. При этом происходило растворение материала анода в электролите, масса анода уменьшилась на 15,6 г. Затем материал анода был заменен вольфрамом, и процесс нагрева и охлаждения проводили по следующей схеме. Нагрев начинали с включения электропотенциала 320 В на время 3 с. По достижению перегрева электропотенциал переключали на 200 В на 5 с. При этом плотность мощности нагрева изменялась от $1,6 \cdot 10^4$ до $0,6 \cdot 10^4$ Вт·см⁻². После 30 с нагрева, пяти циклов переключения, электрический потенциал переключали и осуществляли охлаждение нагретого слоя образца потоком электролита. Прошедшие электролитно-плазменную обработку чугунные детали затем разрезались на отдельные образцы, на которых производились исследования.

С помощью методов резерфордовского обратного рассеяния ионов (RBS) и упругого резонанса на протонах (ERDA) была получена информация об элементном составе поверхностного слоя. Так, на рис. 27 приведены энергетические спектры обратного рассеяния ионов гелия (RBS) и упругого резонанса на протонах (ERDA), измеренные для образца из чугуна после электролитно-плазменной обработки со сменным катодом. Как видно на спектре, наряду с пиком W, имеется также пик от Cu, присутствуют кислород и углерод.

Стрелками показаны кинематические границы элементов. Было определено распределение элементов по глубине, данные приведе-

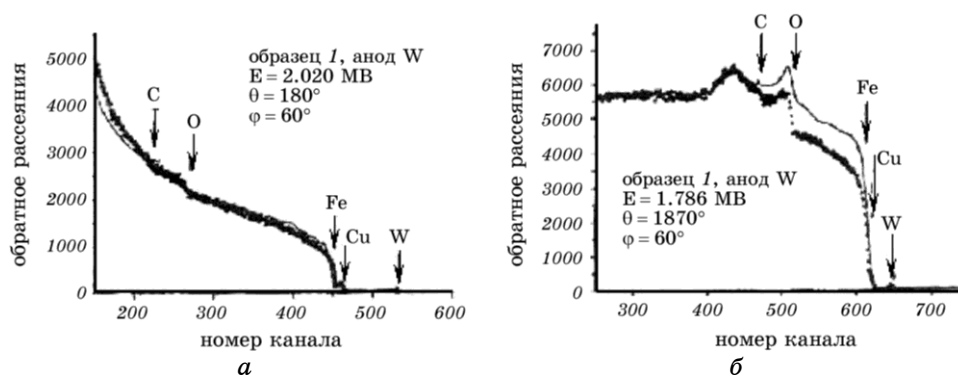


Рис. 27. *а* — энергетический спектр обратного рассеяния (RBS) ионов гелия для чугуна, обработанного электролитной плазмой со сменным катодом; *б* — энергетический спектр упругого резонанса (ERDA) на протонах для того же образца.

ТАБЛИЦА 5. Результаты анализа рентгенограмм до и после ЭПО.

Вид обработки	Фазовый состав	$\langle a \rangle$, нм	f , %	L_{ev} , Å	ρ , 10^{11} см^{-2}
До обработки	α -Fe	0,2867	100	261,2	5,538
После электро- литно-плазмен- ной обработки (ЭПО)	α -Fe	0,2857	29	128,7	19,65
	γ -Fe	0,3588	11	342	
	Cu	0,3627	46	169,4	
	FeO	0,4295	14	291,2	

ны в табл. 5.

Обработка спектров показала, что в поверхностном слое чугуна имеется незначительная концентрация W (около 0,3 ат.%), а концентрация Cu достигает 6 ат.%. В то же время, в приповерхностном слое наблюдается высокая концентрация кислорода (около 68 ат.%), тогда как концентрация углерода составляет всего лишь 4,7 ат.%. Следует отметить, что окисный слой расположен только вблизи поверхности толщиной до 2,5 мкм. Концентрация же углерода с глубиной изменяется незначительно, например, вблизи поверхности она равна 4,7 ат.%, а на глубине 12 мкм — составляет 4,1 ат.%.

Металлографическое исследование показало, что после ЭПО поверхностный (упрочнённый) слой представляет собой ферритно-перлитную смесь с большим содержанием цементита. Причем в структуре четко прослеживаются три зоны: зона интенсивных структурно-фазовых превращений, зона термического влияния и зона, имеющая структуру подложки. В зоне интенсивных структурно-фазовых превращений наблюдается мелкозернистая мартенситная структура и отбеливание чугуна с появлением пластинчатого графита, что можно объяснить насыщением чугуна углеродом, который выделяется при повышении температуры вследствие разложения электролита из Na_2CO_3 .

Особое влияние на характер структурных превращений оказывает периодическое повышение температуры при подключении повышенного потенциала, которая возрастает выше точки фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения (порядка 800°C [46]). Затем при последующем быстром снижении температуры чугуна происходит быстрое охлаждение поверхности чугуна, и в этой области фиксируются две фазы α и γ на основе Fe.

В переходной зоне представлены два типа структур, а именно: мелкозернистая структура, характерная для зоны термического влияния, и крупнозернистая структура основы.

Как показали рентгеноструктурные исследования, результаты которого приведены в табл. 5, чугун до обработки представлял собой практически 100%-ную α -фазу (феррит с параметром решетки

$a_{\text{ср}} = 2,866 \text{ \AA}$, что совпадает с параметром решетки $\alpha\text{-Fe}$, для которого $a_0 = 2,864 \text{ \AA}$ [47]). После электролитно-плазменной обработки в чугуна появились новые фазы: γ -фаза на основе Fe, Cu и FeO. Из табл. 5 видно, что в процессе ЭПО в приповерхностном слое имеет место фазовое превращение α - в γ -фазу. Зафиксированное появление значительного количества (до 15%) оксида железа (FeO) может быть обусловлено усилением окислительных процессов при разогреве электролита в плазменном слое.

На рис. 28 приведен график изменения микротвердости приповерхностного (упрочнённого) слоя по глубине. Как видно из рисунка, микротвердость возросла в три раза вблизи поверхности. Максимальная микротвердость (7000 МПа) наблюдается на глубине от 1,2 до 2,5 мм.

Общая толщина упрочненного слоя составляет около 3 мм. Следует отметить, что на полученной зависимости имеются минимумы и максимумы, которые, по-видимому, могут быть связаны с образованием локальных областей мелкозернистого мартенсита и более крупнозернистых зерен материала основы. Учитывая, что электролитно-плазменная обработка поверхности осуществлялась при периодическом повышении и понижении плотности мощности нагрева, то этим, по-видимому, и объясняется соответствующая периодичность в изменении микротвердости по глубине упрочненного слоя.

XRD-исследование показало, что после ЭПО наблюдается уменьшение размеров кристаллитов и резкое повышение плотности дислокаций (свыше 10^{-12} см^{-2}) после обработки, что также приводит к

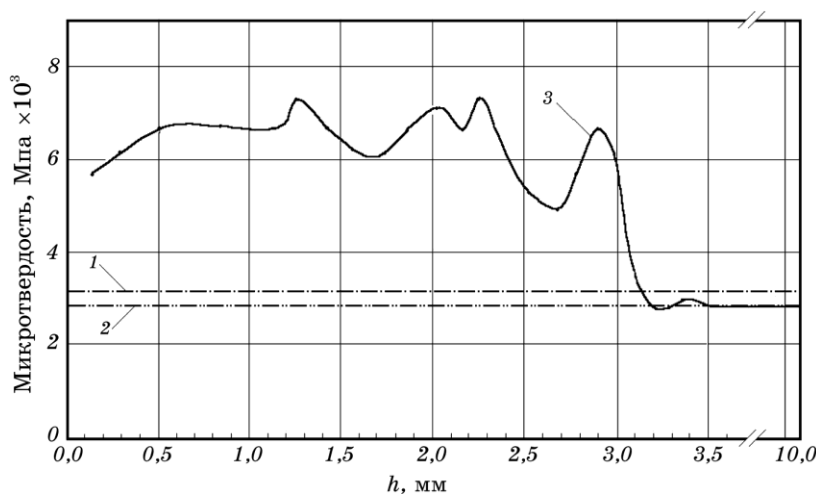


Рис. 28. Зависимость микротвердости, измеренная по глубине (поперечный шлиф), для чугуна: 1 — феррит (исходный образец); 2 — перлит (исходный образец); 3 — после ЭПО.

увеличению прочности материала и к повышению твердости поверхностного (упрочненного) слоя.

Особое внимание необходимо обратить на активирование плазменным потоком направленного массопереноса легирующих элементов, как из анода, так и из электролита, который регистрируется методами XRD и RBS. Под массопереносом мы понимаем процесс направленного перемещения вещества во внешнем или внутреннем по отношению к твердому телу поле [48]. В данном случае имеет место направленный вглубь образца по линиям электрического тока массоперенос как тяжелых элементов (Cu и W), так и более легких элементов (C и O). Влияние на диффузию элементов источника нагрева и наличие водорода в приграничном слое было учтено в общем виде введением дополнительного коэффициента в основную формулу диффузии [49].

Поверхностный массоперенос в нашем случае предполагается как режим испарение–конденсация и в режиме диффузии в пароплазменном слое вблизи поверхности чугуна при ЭПО. Оценки коэффициента диффузии отдельных элементов в образцах, полученные с помощью ERDA, показывают, что его значения равны соответственно для меди $8 \cdot 10^{-6}$ и для вольфрама $\approx 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

Таким образом, в настоящей работе показано, что электролитно-плазменная обработка чугуна позволяет упрочнять поверхностный слой до 3 мм. Этот слой состоит из трех областей с различной структурой. Приповерхностный слой имеет мелкозернистую мартенситную структуру, и, как следствие, обладает высокой микротвердостью. Последняя возросла почти в три раза по сравнению с материалом основы. Одновременно с послойным упрочнением поверхностный слой чугуна можно легировать как элементами, составляющими материал анода, так и элементами, которые содержатся или введены в электролит.

В работе «МИТОН» с помощью электролитно-плазменной закалки (ЭПЗ) проводилась обработка дисковых пил, которые использовались на заводе «ЗАО “Северсталь”». Они были изготовлены из хромо-молибденово-ванадиевых сталей типа 90ХФМ (0,8–0,9%, 0,3–0,6% Mn; 0,15–0,35 S; 0,15–0,30% V; 0,4+0,7% Cr; 0,3–0,7 Mo).

Анализ существующих технологий закалки стальных изделий и опыта изготовления, и эксплуатации дисковых пил холодной резки гнутого профильного проката позволил предположить, что наиболее приемлемой может быть закалка с помощью электролитно-плазменной обработки, по мнению авторов работы [50]. Для термического упрочнения зубьев дисковых пил было специально сконструировано и изготовлено специальное закалочное устройство (рис. 29).

Закалочное устройство содержит станину (1), в которой помещен механизм вращения дисковой пилы (2). Механизм вращения снаб-

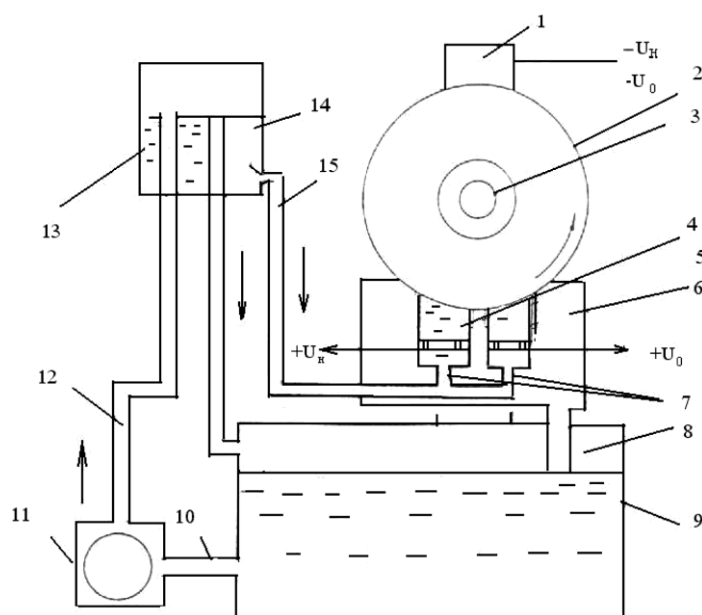


Рис. 29. Схема устройства для электролитно-плазменной закалки.

жен шпинделем (3), закрепленным в подшипниковых опорах и связанным с приводным электродвигателем посредством шестеренчатого редуктора. На станине (1) установлена сливная емкость (4), внутри которой расположен нагреватель (5) и охладитель (6).

В дне сливной емкости (4) закреплен патрубок (8), который опущен в бак (9) с электролитом. При этом бак (9) через всасывающий патрубок (10) соединен с насосом (11), который по трубопроводу (12) соединен с напорным баком (13), поднятым выше уровня истечения электролита из нагревателя (5) и охладителя (6).

Напорный бак (13) соединен с баком (9), переливным трубопроводом (14), а через трубопровод (15) — с подводящими патрубками (7) нагревателя (5) и охладителя (6).

Аноды нагревателя (5) и охладителя (6) выполнены из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т. Анод нагревателя (5) подключен к положительному полюсу источника постоянного тока с регулируемым напряжением. Анод охладителя (6) соединен со вторым (независимым) источником постоянного тока с регулируемым напряжением U_0 . В качестве электролита использовали 15%-раствор кальцинированной соды в воде. Преимущества данного электролита состоят в том, что нагрев в нем происходит с высокой интенсивностью и он не вызывает коррозию металлических деталей, экологически безвреден и недефицитен. Кроме того, по данным при изменении концентрации кальцинированной соды в электролите от 12 до 20%

его удельная проводимость, а, следовательно, и плотность тока, остаются постоянными, что обеспечивает стабильность нагрева.

Электролит циркулирует в закалочном устройстве принудительно по замкнутому контуру: бак (9)–насос (11)–напорный бак (13)–нагреватель (5) и охладитель (6), сливная емкость (4)–бак (9). Кроме того, из напорного бака (13) излишки электролита по переливному трубопроводу (14) сливаются в бак (9). Вследствие этого электролит подается в нагреватель (5) и охладитель (6) при постоянном гидростатическом давлении. Система принудительной циркуляции электролита способствует его гомогенизации и охлаждению, что дополнительно стабилизирует условие плазменного нагрева.

Закалочное устройство обеспечивает частоту вращения дисковой пилы (2) при закалке от $0,0003$ до $0,01\text{ с}^{-1}$. Глубина погружения зубьев пилы в электролите регулируется перемещением шпинделя в вертикальном направлении. Обычно зубья погружают на глубину $1\text{--}4\text{ мм}$.

Для осуществления процесса закалки дисковую пилу (2) закрепляют на шпинделе (3). Затем дисковую пилу приводят во вращение, включают насос (11) систем принудительной циркуляции электролита и опускают дисковую пилу (2) до погружения ее зубьев в электролит заполняющий нагреватель (5) и охладитель (6), на необходимую глубину. К аноду нагревателя (5) и дисковой пилы (2) подают постоянное напряжение U_n , а к аноду охладителя 6 и дисковой пиле (2) — постоянное напряжение U_0 , причем $U_n > U_0$. На поверхностях зубьев, погруженных в электролит нагревателя (5), возбуждается и горит плазменная дуга. По мере прохождения каждого из зубьев вращающейся дисковой пилы (2) через нагреватель (5) происходит их постепенный нагрев до температуры закалки. Разогретые зубья последовательно поступают в электролит охладителя, где происходит их закалка. Изменяя величину напряжения U_0 , можно изменять толщину слоя пузырьков водорода, образующегося на поверхности зубьев, являющихся катодом, в результате диссоциации электролита. Это позволяет регулировать скорость охлаждения зубьев: чем больше напряжение U_0 , тем толще слой пузырьков водорода на зубьях пилы и, следовательно, ниже скорость охлаждения зубьев.

Опробование различных режимов закалки проводили на дисковых пилах диаметром 580 мм с количеством зубьев $n = 240$. Было установлено, что при $U_n = 260\text{ В}$, частоте вращения дисковой пилы $0,008\text{ с}^{-1}$ и напряжении $U_0 = 26\text{ В}$ твердость закаленных зубьев составляла $59\text{--}60\text{ HRC}$. Это удовлетворяет требованиям, предъявляемым к твердости закаленных зубьев дисковой пилы. Плазменная дуга в процессе нагрева горела ровно, диск пилы оставался холодным. Однако, при указанном режиме закалки, режущие кромки зубьев оказались оплавленными. Это обусловлено тем, что плотность тока в дуговом электрическом разряде вокруг зуба распределена неравномерно: наибольшая плотность тока достигается на ост-

рых кромках, в результате чего они нагреваются наиболее интенсивно. Хотя температура внутренних частей зуба в начале нагрева еще не достигла требуемой температуры закалки, острые кромки уже перегреты и в дальнейшем оплавляются.

Попытки снижения интенсивности нагрева острых кромок зубьев за счет уменьшения напряжения U_n не были успешными, так как стабильность горения плазменной дуги ухудшилась, что обусловило неравномерную твердость зубьев дисковой пилы.

Для устранения оплавления острых кромок зубьев был разработан импульсный режим нагрева, согласно которому напряжение U_n скачкообразно изменяется в процессе нагрева в соответствии с циклограммой, представленной на рис. 30. При напряжении $U_n = U_{n1} = 260$ В плотность тока составляет $7\text{--}10$ А/см², стабильно горящая плазменная дуга интенсивно разогревает зубья дисковой пилы.

Поскольку продолжительность импульса с напряжением U_{n1} ограничена временем τ_1 , перегрева острых кромок не происходит. По истечении времени τ_1 , напряжение U_n снижается до $U_{n2} = 180$ В на период времени τ_2 , плазменная дуга продолжает гореть, но уменьшаются плотность тока до $4\text{--}6$ А/см² и интенсивность тепловыделения плазменной дуги. В этот период происходит прогрев зубьев на определенную глубину без опасности оплавления острых кромок, а температура их поверхности понижается. При следующем импульсе напряжения $U_{n1} = 260$ В поверхность зубьев вновь интенсивно нагревается, но за период времени τ_1 температура острых кромок не достигает температуры пережога и оплавления, после чего вновь напряжение скачкообразно снижается до $U_{n2} = 160$ В, и в течение времени τ_2 , происходит выравнивание температуры по сечению зубьев. Следовательно, за время нахождения каждого из зубьев в нагревателе (5) их температура непрерывно возрастает до температуры закалки ($820\text{--}870^\circ\text{C}$), а пережога и оплавления острых кромок удается избежать.

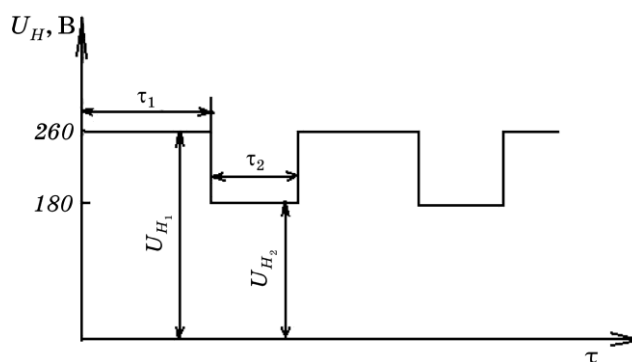


Рис. 30. Циклограмма изменения напряжения U_n в процессе нагрева.

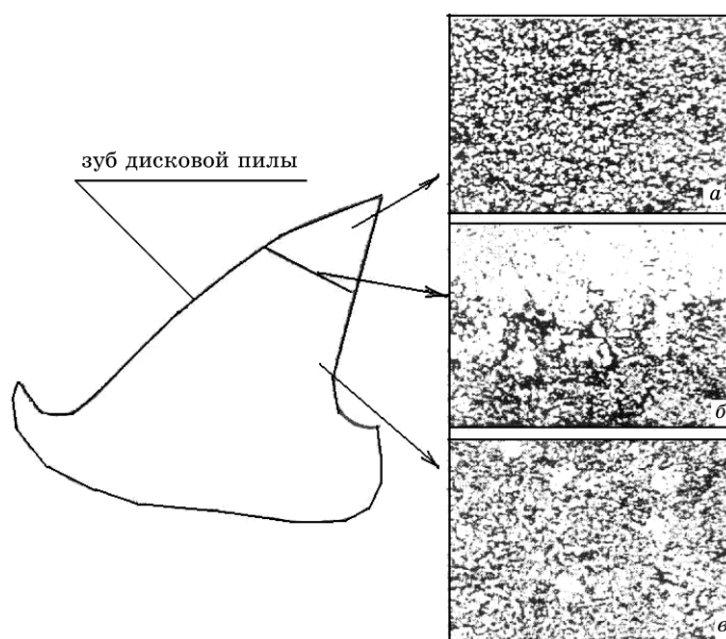


Рис. 31. Микроструктура по высоте закаленного зуба дисковой пилы: *а* — закаленная зона; *б* — переходная зона; *в* — незакаленная зона.

Продолжительность периодов τ_1 и τ_2 зависит от ряда конструктивных параметров и определяется экспериментально. Для дисковых пил в зависимости от размера $\tau_1 = 1\text{--}5$ с, а $\tau_2 = 0,5\text{--}2$ с.

Использование импульсного нагрева обеспечило получение бездефектных дисковых пил холодной резки с закаленными вершинами зубьев, имеющими твердость 60–62 HRC. Поскольку при ЭПЗ скорость нагрева составляет 80–200% (время прохождения каждого зуба через нагреватель равно 4–10 с), микроструктура закаленного участка представляет собой «белый» мелкопластинчатый мартенсит, плохо поддающийся металлографическому травлению (рис. 31) и обладающий высокой износостойкостью.

9.1.5. Структура и свойства поверхности стали после электролитно-плазменной закалки

В следующих экспериментах мы использовали образцы стали 45 и использовали три режима обработки: 1) образец №1, время нагрева — 4 с, пауза — 4 с, общее время — 2 мин, $j = 10\text{--}40$ А, $u = 300$ В (электрод — Cu); 2) образец №2, время нагрева — 2 с, пауза — 4 с, общее время — 2 мин, $j = 10\text{--}40$ А, $u = 300$ В (электрод — Cr); 3) образец №3, время нагрева — 3 с, пауза — 8 с, общее время — 2 мин,

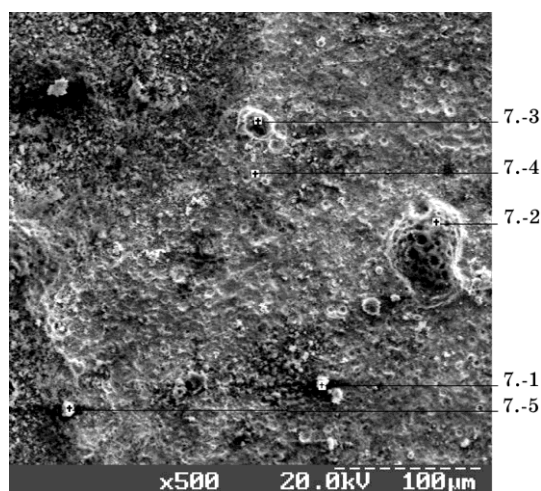


Рис. 32. Структура поверхности ст. 3, обработанной электролитной плазмой с анодом из Cu.

$j = 10\text{--}40 \text{ A}$, $u = 300 \text{ В}$.

На рис. 32 и 33 представлены изображения поверхности, которая представляет собой оплавление участка с различным содержанием элементов, на изображении показано, с какого участка проведен микроанализ с помощью EDS. Видны расплавленные капли на поверхности, которые возникли в результате взаимодействия плазменного слоя с верхним слоем стали.

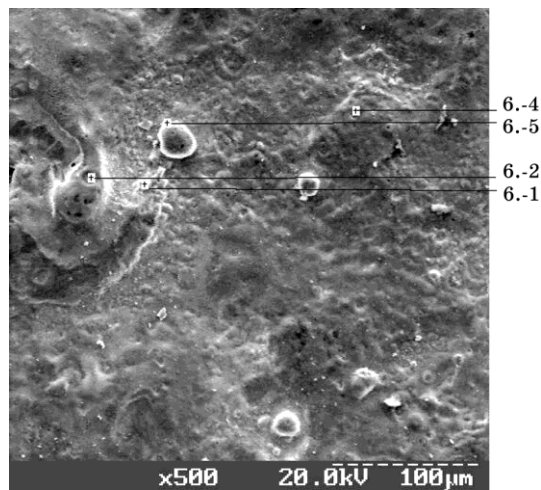


Рис. 33. Структура поверхности образца из ст. 3, обработанного электролитно-плазменной технологией (режим №1).

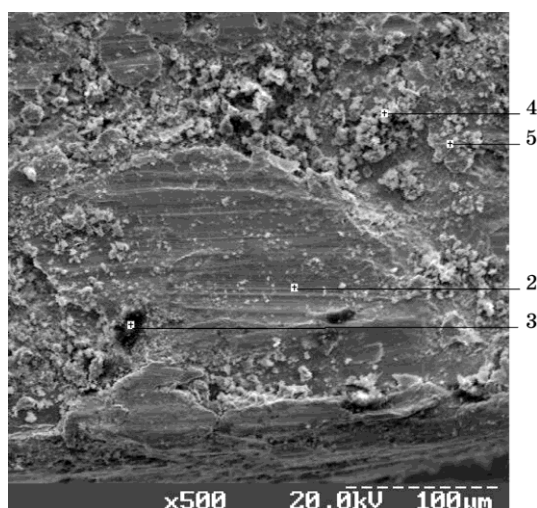


Рис. 34. Структура поверхности ст. 3, обработанной электролитно-плазменной технологией (режим №2).

На рис. 34 и 35 приведены изображения поверхностного слоя после обработки электролитно-плазменным режимом (электрод из Cr). Также видно, что поверхность оплавлена, имеются участки похожие на капли застывшего металла.

На этих рисунках помечены участки, с которых проводился микроанализ с помощью EDS.

На рис. 36 представлено распределение элементов в трех точках при

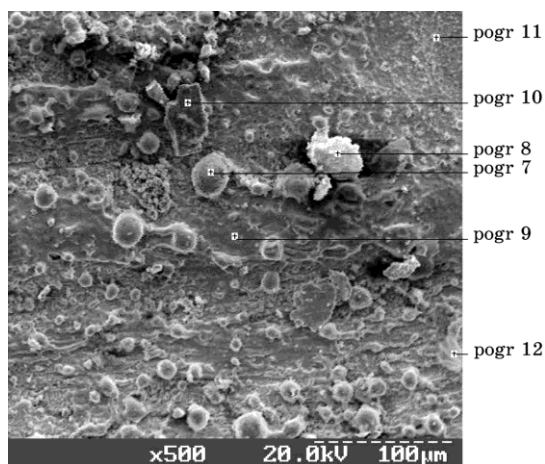


Рис. 35. Структура поверхности образца, обработанного электролитной плазмой с анодом из Cr.

обработке с электродом из Cu. С правой стороны основного пика Fe, имеется пик от Cu, кроме того, имеется в поверхностном слое почти все элементы, которые присутствуют в растворе и внедряются в поверхность при образовании поверхностного слоя. Следует отметить, что спектр изображает интеграл концентрации по глубине около 1 мкм.

На рис. 37 представлено содержание элементов в поверхностном слое, электролитной плазмой образца (режим №2, электрод из Cr) в трех точках. Можно обратить внимание на то, что второй по интенсивности пик от Cr (после Fe), т.е. содержание Cr в этом слое в от-

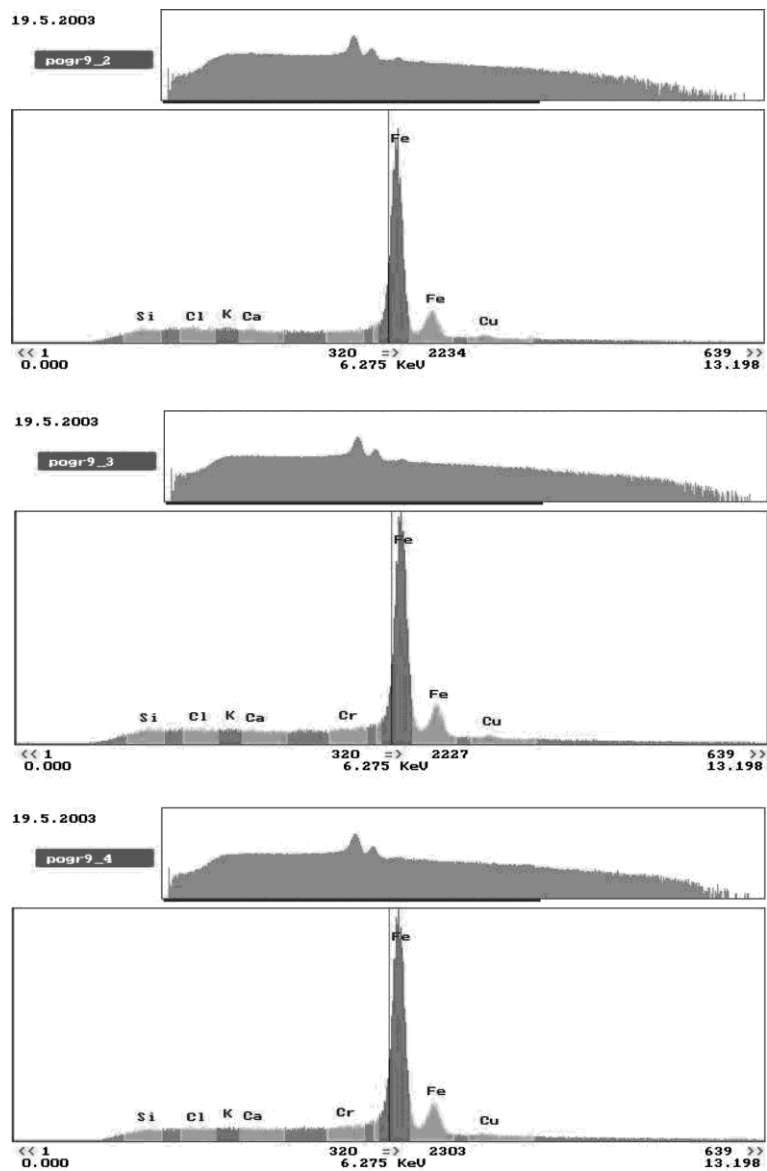


Рис. 36. Элементный состав поверхностного слоя образцов ст. 3, обработанных электролитно-плазменной технологией (режим №1, анод — Cu), проведенный с помощью рентгеновского микроанализа (EDS).

дельных участках, достигает от 3–5 ат.% до 13–16 ат.%.

Структурно-фазовый анализ проводили с помощью установки ДРОН-2 в кобальтовом излучении. В результате анализа выведены следующие фазы: FeO, Fe₂O₃, Cr, FeCr, Fe₃O₄ [51].

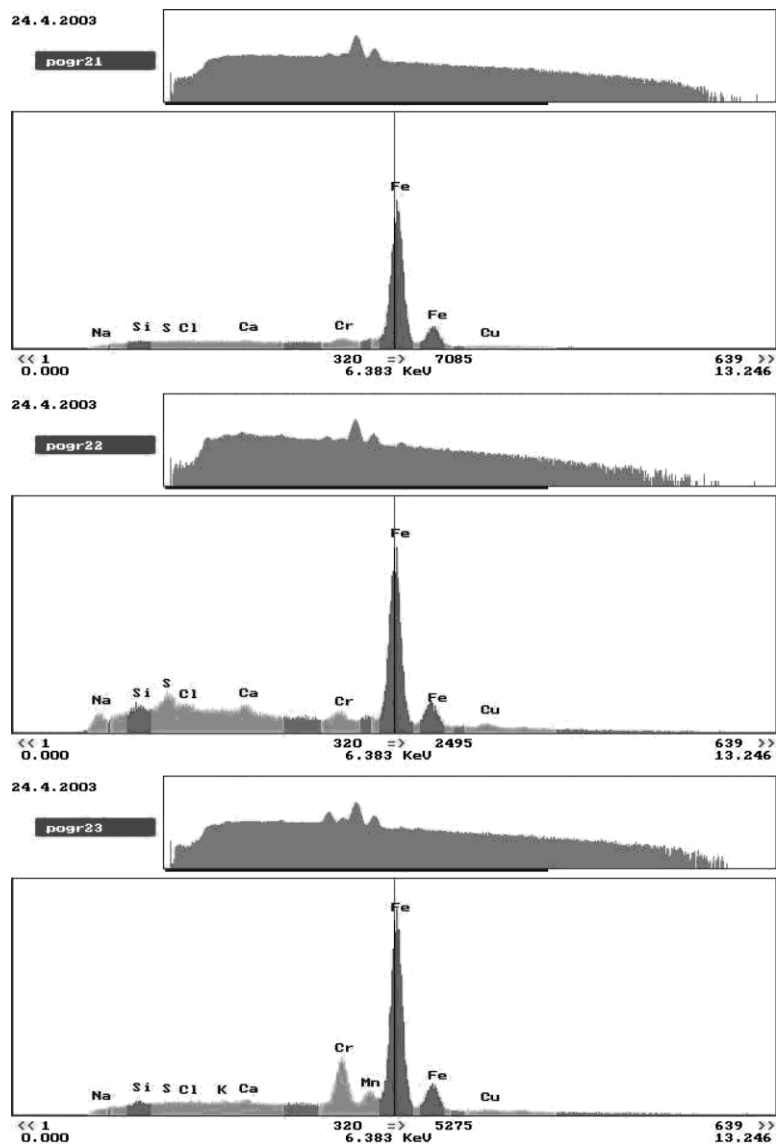


Рис. 37. Элементный состав поверхностного слоя образцов ст. 3, обработанных электролитно-плазменной технологией (режим №2, анод — Cr), измеренный с помощью рентгеновского микроанализа (EDS).

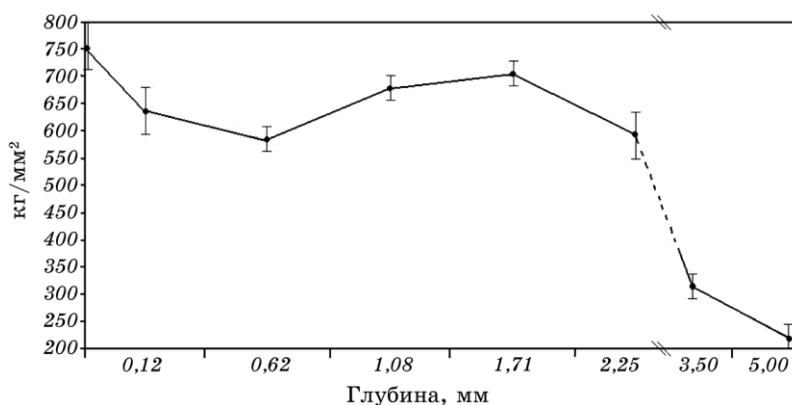


Рис. 38. Распределение микротвердости по глубине (косой шлиф) упрочненного слоя образца из ст. 3 после электролитно-плазменной обработки (режим №2).

Далее, проводя измерения микротвердости по косому шлифу, мы попытались получить распределение микротвердости по глубине упрочненного слоя рис. 38. Как видно из рис. 38, глубина упрочненного слоя составляет несколько миллиметров, причем, наблюдается немонотонное распределение микротвердости по глубине.

10. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ ИЗ Al_2O_3 И Al , ОСАЖДЕННЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА ПОДЛОЖКУ ИЗ ГРАФИТА

В технике широко применяются изделия, изготовленные из углеродных композитов. Но при эксплуатации их в кислородосодержащей среде, при высоких температурах углерод окисляется. В данной статье приведены результаты исследования технологии защиты поверхности углеродсодержащих изделий на основе использования двух технологий: электродуговой металлизации алюминием и анодно-искрового оксидирования. Электродуговая металлизация имеет высокую производительность и относится к наиболее производительным и низко затратным технологиям получения покрытий. Она осуществляется путем плавления дугой и распыления газом материала проволоки, которая может быть как компактной, так и порошковой. Основной недостаток этой технологии — пористость покрытия. Использование для металлизации поверхности изделия проволоки из алюминия, обеспечивает формирование покрытия с высокой пластичностью и низкой пористостью. Защита поверхности алюминизированного изделия осуществляется теплоустойчивым слоем из окиси алюминия, который создается технологией на основе анодно-искровых процессов в электролитах на водной ос-

нове [52, 53]. Эти технологии отличаются низкими затратами материально-энергетических ресурсов и простотой оборудования. Они позволяют часть слоя из алюминия окислить и сформировать в виде высокотемпературного оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для решения проблемы защиты от высокотемпературного окисления поверхности изделий, изготовленных из композиционных материалов на основе графита, разработана комплексная технология. Эта технология включает: металлизацию поверхности изделия алюминием и последующее оксидирование слоя алюминия. Поэтому целью данной работы было изготовление оснастки для микродугового оксидирования протяженных изделий из углеродных композитов с предварительной металлизацией электродуговым методом с использованием проволоки из технически чистого алюминия и последующего осаждения оксида алюминия.

Технология формирования защитного слоя осуществляется следующим образом. Поверхность изделия покрывается слоем сплава на основе алюминия. Для нанесения этого слоя применяли газотермическое напыление покрытий с использованием электродуговой технологии распыления проволок. Эта технология обеспечивает достаточно плотное покрытие из алюминиевых сплавов, пористость не выше 4%. Поры покрытия закрытые и не влияют на последующий процесс оксидирования.

Особенностью анодно-искрового процесса или, как его еще называют микродуговым оксидированием (МАО), является то, что при обработке используется энергия электрических микро разрядов на обрабатываемой поверхности в электролите. Многочисленные исследования [52–57] описывают особенности образования оксидов при потенциалах, вызывающих микропробой сплошного материала. Толщина оксидных покрытий на поверхности сплошных материалов зависит от напряженности электрического поля и может быть в пределах 5–1000 мкм [54, 55].

В процессе электролиза на аноде выделяется кислород, который активируется электрическими разрядами и окисляет металл изделия. По мере увеличения оксидного слоя, для сохранения электрического режима оксидирования, необходимо увеличить напряженность электрического поля до тех пор, пока не наступит стабилизация микродуговых разрядов. Процесс оксидирования имеет затухающий характер и для его возобновления необходимо повышение напряженности электрического поля до величины, обеспечивающей пробой оксидного слоя и образование дугowych разрядов. Время существования разрядов варьируется в пределах $0,1\text{--}1\cdot 10^{-3}$ с. Начало пробоя оксидного слоя носит массовый характер, что сопровождается резким броском электрического тока до 10 А/см^2 . Угасание разрядов идет постепенно с течением времени и повышением толщины и электрической прочности оксидного покрытия.

Оксидирование поверхностного слоя металлизированного изделия осуществляли микродуговым оксидированием. Этот процесс обеспечивает формирование равномерного слоя оксидов, путем высокотемпературных превращений в кислородосодержащем электрическом разряде на металлическом слое. Электрические разряды на участках поверхности с более высокой проводимостью обеспечивают формирование плотного слоя оксидов с закрытой пористостью. При эксплуатации такого изделия, поры снижают теплопроводность слоя и служат компенсаторами для сброса напряжения, что удовлетворяет требованию защиты изделия от высокотемпературного окисления.

Изготовлен макет установки для оксидирования покрытия на протяженных изделиях типа «трубка» (рис. 39). Использовались образцы графита, выполненные в виде цилиндра (трубки) с внешним диаметром 5 см, внутренним 3 см, длиной около 65 см.

Установка для микродугового оксидирования поверхности изделий типа трубка содержит: станину (1) и защитный кожух (2), бак (3) с электролитом (4), на корпусе закреплен подающий изделия (5) механизм (6) и закрытые кольцевые катоды (7). Электролит подается из бака насосом (8) в полости (9) катодов и через отверстия катодов в кольцевую щель между поверхностями трубки-анода и катодов (10). Проток электролита через кольцевую щель между поверхностью катода и изделия-анода исключает его перегрев и обеспечивает возможность работы при высокой плотности энергии.

Работа установки осуществляется следующим образом. Включается подача электролита в катоды (7), изделие (5) перемещается ме-

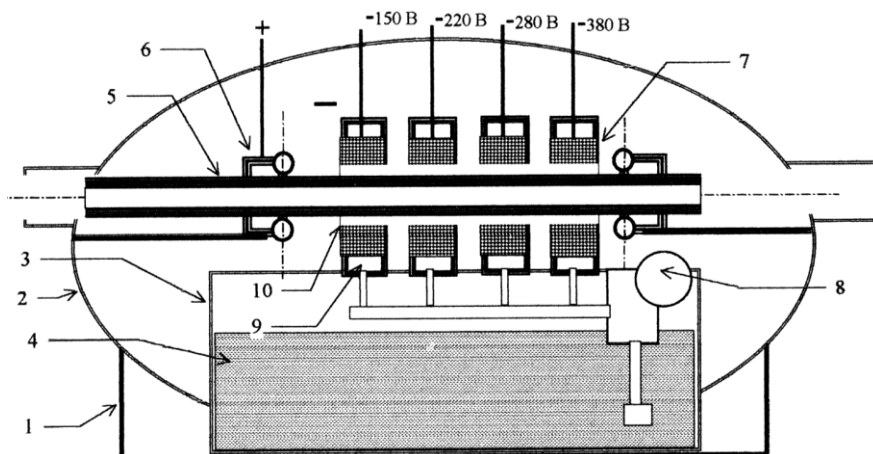


Рис. 39. Макет установки для микродугового оксидирования протяженных изделий из углеродных композитов с металлизированной алюминием поверхностью.

ханизмом (б) в катоды. Одновременно подключается электрический потенциал на все катоды. Потенциал на катоды подключается увеличивающимся по ходу изделия от 150 В до 380 В. Это обеспечивает плавное увеличение толщины оксидного слоя на поверхности металлизированного изделия (рис. 40).

Механизм для подачи трубки является одновременно и токосъемником, обеспечивающим токоподвод к алюминизированной поверхности трубки. Электрический потенциал подключается от специального преобразователя через проходы в защитном кожухе.

Экспериментальные работы проводились с использованием графита, который используется для изготовления электродов. Этот графит сформирован из продолговатых зерен и имеет пористость. Поверхность образца была металлизирована алюминием электродуговым методом с использованием проволоки из технически чистого алюминия. Вследствие того, что поверхность графита имела открытую пористость соизмеримую с размерами капель напыляемого материала, на поверхности формировалось покрытие с внедрением напыляемого материала в поры графитовой основы. Слой алюминия на образцах достигал 250–350 мкм (рис. 41, а, б). На рис. 41, а стрелками показана граница покрытия из Al_2O_3 с легирующими добавками и включениями, а также показана граница покрытия из Al.

Металлизированная поверхность образца подвергалась микродуговому оксидированию, с использованием устройства, схема которого приведена на рис. 39. В качестве электролита использовали водный раствор КОН. Обработка осуществлялась в течение 15 мин, при

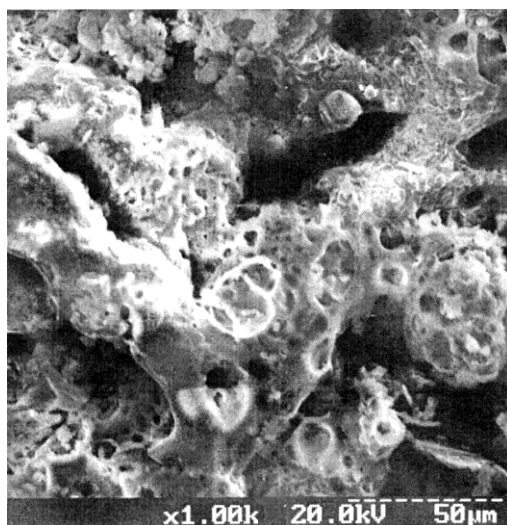


Рис. 40. Вид поверхности образца из графита с нанесенным Al_2O_3 (с помощью микродугового оксидирования).

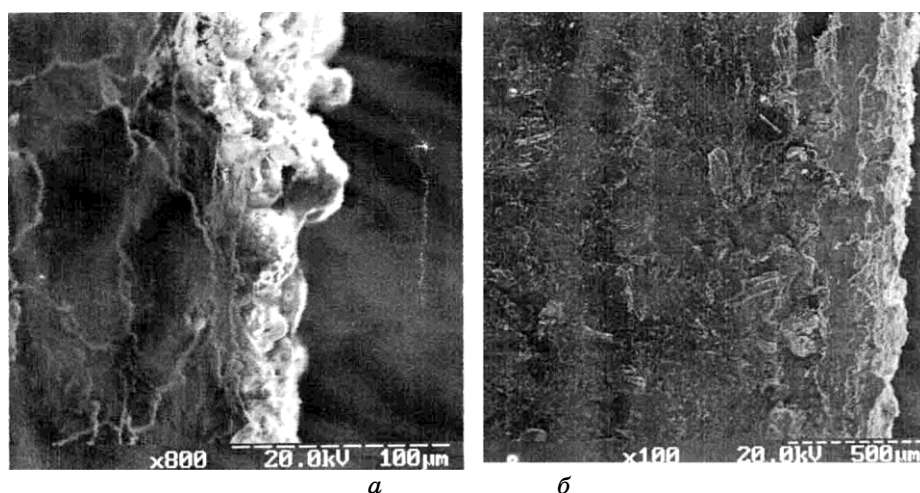


Рис. 41. *а* — поперечный шлиф образца из графита с нанесенным покрытием из Al, Al₂O₃ (общий вид); *б* — поперечный шлиф образца из графита с большим увеличением для этого же образца.

плавном повышении электрического потенциала в межэлектродном зазоре от 150 до 300 В. Технологическая оснастка обеспечивала оксидирование только той поверхности, которая омывалась электролитом, что позволяло создавать защитное покрытие на локальных участках изделия.

Металлографический анализ образцов показывает, что полученный оксидный слой (более 120 мкм) более плотен около алюминиевой подложки рис. 41, *б*. На поверхности оксидный слой имеет высокую пористость и состоит из множества оплавленных участков в виде микро кратеров и каплевидных следов плавления оксидного слоя. Анализ результатов исследования показывает, что микродуговой процесс распространяется внутри пор покрытия. В порах покрытия также заметны следы локализации микродуг в виде оплавленных кратеров. Можно отметить, что оксидный слой формируется не только с поверхности покрытия, но и с поверхности пор в покрытие, что обеспечивает оксидный слой с развитой поверхностью внутри алюминизированного слоя.

Разработанная нами установка позволяет вести оксидирование при межэлектродных зазорах 20–30 мм, что снижает потери электрической энергии и обеспечивает формирование оксидного слоя до 150 мкм, при напряжении электрического тока ≈ 340 В. Оптимальная температура электролита для осуществления технологии, — 50–60°C, — обеспечивается за счет использования потерь электрической энергии в между электродном зазоре электролитной ячейки. Размеры деталей могут быть свыше 1 м и различной толщины.

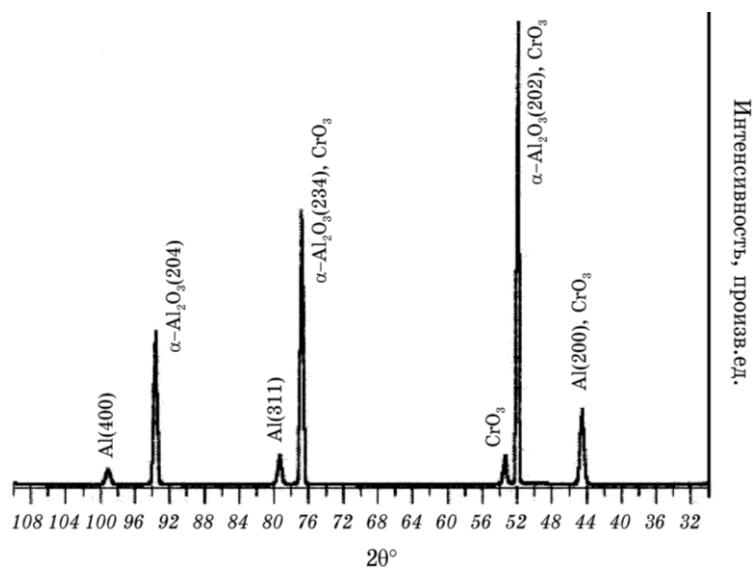


Рис. 42. Дифрактограмма алюминиевого сплава после микродугового оксидирования (со стороны покрытия).

Рентгенофазовый анализ покрытия (рис. 42), показал, что покрытие состоит, в основном, из тугоплавкой фазы оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и алюминия и возможно образование фазы CrO_3 с процентным содержанием около 9%. Ввод в электролит мелкодисперсных порошков, например окиси хрома, обеспечивает перемещение порошинок к покрытию и вплавление их в слой оксида алюминия.

Высокотемпературная форма оксида формируется в основном у границы оксид–металл. Энергетические спектры (рис. 43), снятые методами упругого резонанса на протонах при исследовании покрытия Al_2O_3 , полученного на поверхности металлизированного графита показали, что покрытия содержит, кроме основного элемента — алюминия, также и металл, составляющий электролит, — калий, и металл электрода-катода — это железо, а также возможно Cr (т. к. для данного метода трудно различить Fe и Cr).

Плотность верхнего слоя покрытия, имеющего фазовый состав (Al_2O_3 , Al, Cr_2O_3) составляет $3,74 \text{ г/см}^3$, что близко по значению к плотности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\rho = 3,98 \text{ г/см}^3$) [56]. Адгезия покрытия из оксидированного слоя алюминия (определенная методом скрабирования алмазной пирамидкой) составляет в разных участках от 42 до 67 МПа. А твердость некоторых участков покрытия составляет от $1,36 \cdot 10^4 \text{ Н/мм}^2$ до $1,72 \cdot 10^4 \text{ Н/мм}^2$ в темных точках, где имеются включения фазы CrO_3 .

В процессе оксидирования происходит образование смешанных оксидов алюминия и металлов, входящих в комплексный анион

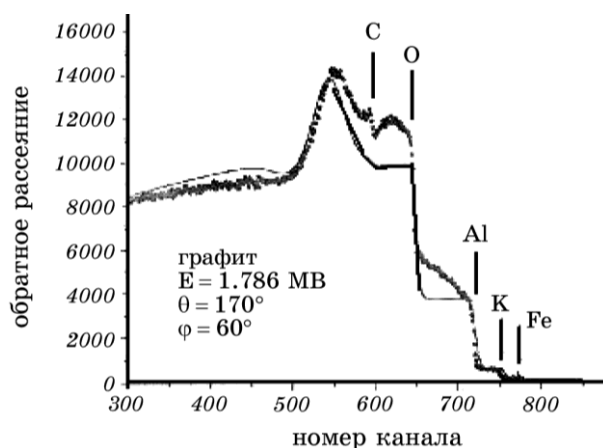


Рис. 43. Энергетические спектры, полученные методами упругого резонанса на протонах при исследовании покрытия Al_2O_3 , полученного на поверхности графита.

электролита. Ввод анионов металла в электролит может осуществляться за счет растворения электрода-анода и соответствующего сплава. В установившемся режиме оксидирования плотность тока составляет $0,1\text{--}0,5\text{ А/см}^2$. Основными параметрами, позволяющими управлять процессом микродугового оксидирования и свойствами покрытий, являются концентрация электролита, напряжение и плотность тока, температура, продолжительность процесса, состав сплава и его термическая обработка.

Предварительные испытания на изделиях полученных данным способом (графит, Al , Al_2O_3) проведенные в атмосфере с высокой влажностью и высокой температурой ($600\text{--}900^\circ\text{C}$) показали высокую стойкость и достаточную работоспособность этих изделий.

11. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Опыт использования (или применения) метода плазменного электролиза в последние годы показывает, что покрытие, полученное методом РЕО, может успешно конкурировать с анодированием и термическим оксидированием, а также обеспечивать альтернативу другим «композиционным материалам» в разных сферах промышленности. Замечательные свойства по износу, трению, коррозии и теплостойкости этих покрытий привлекают производителей аппаратуры (изделий) для использования данной технологии в текстильной промышленности, авиации, космосе и газонефтяной добыче и очистке.

Простота оборудования, высокая эффективность обработки и возможность непрерывной обработки изделий в методе на основе

PES, что также вызывает практический интерес для использования его в промышленности.

Более того, методы PES можно использовать в качестве предварительной обработки при дуплексной обработке, включающей гальванику, PVD- или другие методы нанесения покрытий. Например, тонкие, твердые PVD-покрытия можно наносить на толстый диффузионный слой, полученный методом PEN/C, для получения хорошей адгезии и стойкости к нагрузкам на низкотемпературных подложках. Технология PES также потенциально перспективна для некоторых металлов в качестве предшественника перед нанесением алмазных или алмазоподобных покрытий. Более того, эта технология может также использоваться как альтернатива обычному индуктивному упрочнению благодаря способности к быстрому нагреву, который используется для создания большой разницы температур между поверхностью подложки и внутренним объемом.

В табл. 6 приведены результаты упрочнения (твердость HRC и толщина слоя), в зависимости от состава сплава и времени нагрева. Время нагрева суммируется из времени нагрева t_v при высоком напряжении электрического потенциала $U_1 = 320$ В и времени t_n переключения на низкое напряжение $U_2 = 200$ В, умноженные на количе-

ТАБЛИЦА 6. Режимы обработки, изменение твердости и состав сталей.

Состав сплава	Время нагрева ($t_v + t_n$) · n , с	Твердость, HRC	Толщина, мм
0,4% C; 2% Cr	(2 + 4) · 5 = 30	62–64	3
0,4% C; 2% Cr	(2 + 4) · 7 = 42	64–65	4
0,4% C; 2% Cr	(2 + 4) · 9 = 54	64–65	5
0,4% C; 2% Cr	(2 + 4) · 10 = 60	63–65	7
0,4% C; 2% Cr	(2 + 4) · 12 = 72	62–63	10
0,2% C; 2% Cr; 0,25% Mn	(3 + 6) · 4 = 36	47–48	4
0,2% C; 2% Cr; 0,25% Mn	(3 + 6) · 6 = 54	47–50	6
0,2% C; 2% Cr; 0,25% Mn	(3 + 6) · 7 = 63	47–48	8
0,25% C; 11% Cr; 1% Ni	(2 + 2) · 7 = 28	55–56	4
0,25% C; 11% Cr; 1% Ni	(2 + 2) · 10 = 40	51–52	7
0,35% C	(2 + 2) · 5 = 20	52–55	2
0,35% C	(2 + 2) · 10 = 40	52–55	6
0,35% C	(2 + 2) · 15 = 60	50–53	10
0,4% C; 1% Cr	(2 + 2) · 10 = 40	62–64	6
0,4% C; 1% Cr	(2 + 2) · 15 = 60	62–63	10
0,65% C; 1% Mn	(2 + 2) · 10 = 40	64	5
0,9% C; 1% Cr; 1% V; 1% Mo	(2 + 2) · 4 = 16	67	1
0,9% C; 1% Cr; 1% V; 1% Mo	4	68	0,300

ство периодов нагрева n . Приведенные в табл. 6 результаты экспериментальных работ показали, что в зависимости от технологических режимов, можно получать на поверхности изделия закаленные слои, которые имеют толщину от 0,3 до 10 мм и твердость до 68 HRC. Размещение упрочняющих слоев на поверхности изделия зависит от скорости и траектории перемещения электролитных нагревателей относительно упрочняемой поверхности.

На рис. 44 показаны наиболее типичные схемы устройств для обработки локальных участков поверхности. Например, для упрочнения внешней поверхности буровой штанги или плоской поверхности листа, нагреватель имеет вид сопла (рис. 44, а, б), а нагреваемый участок поверхности имеет форму круга или эллипса. Для повышения производительности обработку можно осуществлять одновременно 2–6 нагревателями. Для упрочнения кромок отверстия разработаны нагреватели, где сток электролита осуществляется по оси анода (рис. 44, в). Нагреваемая поверхность имеет форму кольца. Закалка торца детали, например, торца втулки, осуществляется погружением упрочняемой части изделия в чашку-анод, заполненную электролитом (рис. 44, г). В данном случае толщина нагретого слоя изделия соответствует глубине погружения его в электролит. Детали, имеющие форму диска типа «дисковая пила», упрочняют с использованием электролитного нагревателя, который подводится снизу изделия (рис. 44, з, д). Зубья пилы или периферия диска погружаются в электролит и, соответственно, нагреваются электриче-

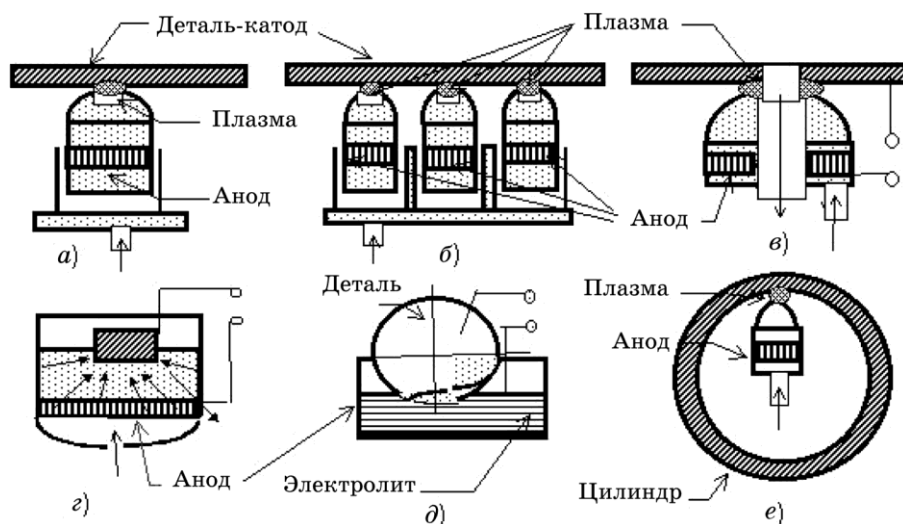


Рис. 44. Схема технологических устройств, предназначенных для электролитно-плазменного упрочнения изделий, плоской поверхности (а, б, в), торца детали (г), периферии диска пилы (д), поверхности внутри цилиндра (е).

ским током. Упрочнение внутренней поверхности цилиндра осуществляется малогабаритным нагревателем, который вводится внутрь изделия (рис. 44, *е*). Перемещение нагревателя относительно внутренней поверхности цилиндра позволяет сформировать упрочненный слой, который может иметь различную конфигурацию.

Размещение упрочненных участков зависит от траектории перемещения нагревателей относительно поверхности изделия (рис. 45). Выходное сопло нагревателя может иметь любую геометрическую форму, которая, соответственно, сформирует вид закаленного участка поверхности. Например, сопло в виде эллипса сформировало соответствующие по форме участки, которые можно разместить в шахматном порядке (рис. 45, *а*), или по винтовым линиям относительно образующей изделия (рис. 45, *б*). Непрерывное перемещение нагревателя обеспечивает формирование на упрочняемой поверхности винтовых линий с различными углами подъема (рис. 45, *с*, *д*). Характерным для формы упрочненных участков является большие размеры участков или ширины винтовых линий (от 15 до 50 мм), что обуславливает формирование слоя со сжимающими напряжениями. Относительно невысокая скорость нагрева обеспечивает формирование толстых закаленных слоев без плавления поверхности.

Опыт использования электролитно-плазменной технологии в металлургической, горнорудной и сельскохозяйственной промышленности показал [41, 42–44, 58], что она эффективна для ряда изделий, где необходимо осуществлять упрочнение локальных участков изделия на глубину до 10 мм. Проведены промышленные испытания упрочненных изделий: ножи и пилы для резки металла, замки буровых труб, решетки скребковых конвейеров, резцедержатели проходческих комбайнов, диски борон, молотки дробилок и т.д. Испытания показали, что упрочненные изделия имеют работоспособность в 2–3 раза выше, чем неупрочненные.

Вид и состав оборудования для электролитно-плазменной обработки зависит от конфигурации и веса упрочняемого изделия [35, 36, 41, 44, 58–61]. Например, для поверхностного упрочнения цилиндрических изделий типа вал установка создается на базе стандартного манипулятора (токарного станка) (рис. 46). Изделие уста-

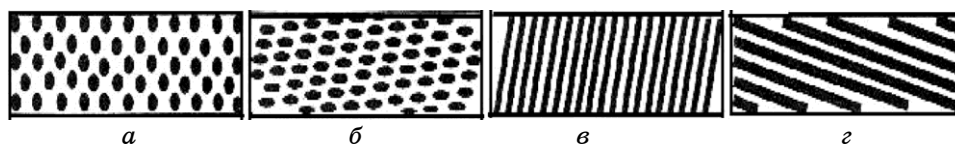


Рис. 45. Схема размещения закаленных участков на поверхности изделия: *а* — участки в виде эллипсов, размещенных в шахматном порядке; *б* — участки, размещенные по винтовой линии; *в*, *г* — полосы закаленной поверхности под различными углами к образующей изделия.

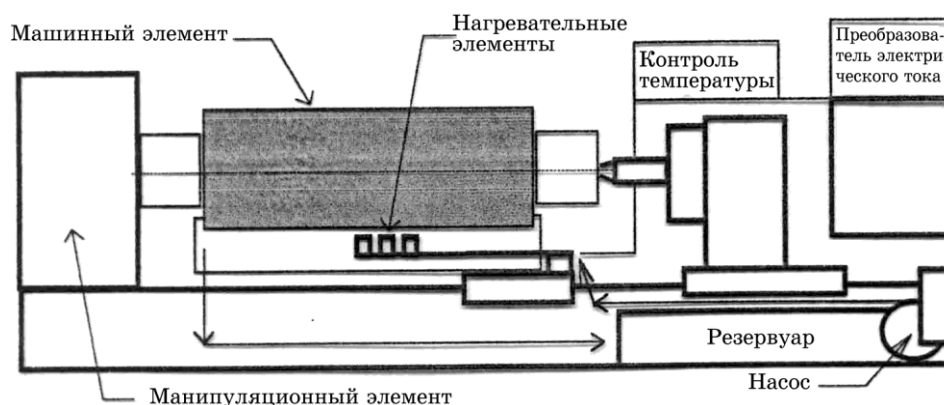


Рис. 46. Схема установки для электролитно-плазменной упрочняющей обработки цилиндрических изделий.

навливается в центрах, а на суппорте станка закрепляются нагреватели. Электролит подается из бака, который установлен в отдалении от станка. Преобразователь электрической энергии выбирается из применяемых в плазменной технике. Нестандартными являются только электролитные нагреватели и пульт управления.

12. ВЫВОДЫ

Методы PED, описанные в этой работе, стали доступными благодаря распространению обычных процессов электролиза в область высокоэнергетической ионизированной плазменной дуги. При потенциалах, превышающих какое-то критическое значение, множество явлений электрического разряда, которые активны в приэлектродной области, можно использовать для изменения морфологии границы раздела электрод–электролит и контроля над происходящими при обработке процессами. Плазменные разряды усиливают процессы нагревания и диффузии, эффекты катафорезиса, плазменные термохимические реакции на поверхности электрода.

В зависимости от состава электролита и полярности электрода, можно применять многие процессы, включая PEO и PES. PEO — это технология, которая работает при потенциалах выше напряжения пробоя, имеющего место в оксидной пленке, растущей на поверхности пассивированного анода, и характеризуется наличием многочисленных дуг, быстро движущихся по обрабатываемой поверхности. Комплексные соединения можно синтезировать внутри каналов высоковольтного пробоя, сформированных по всему растущему оксидному слою. Эти соединения состоят из оксидов как материала подложки (обычно алюминия), так и из рожденных элементов (на-

пример, кремния). Плазмохимические взаимодействия плазмы во множественных поверхностных разрядах приводят к росту покрытия в обоих направлениях от поверхности подложки. Хотя локальные температуры чрезвычайно высоки, в норме температура объема ниже 100°C. При какой-то частной комбинации состава электролита и режима тока разряд модифицирует микроструктуру и фазовый состав подложки от металлического сплава до комплексного керамического оксида. В результате толстый износостойкий слой (максимальная твердость 18–23 ГПа и максимальная толщина около 500 мкм) с отличной адгезией можно получить на компонентах алюминиевого сплава, а стоимость продукции будет вполне конкурентоспособной по сравнению с обычным анодированием.

PES осуществляется при потенциалах выше напряжения пробоя в газовых пузырьках, сформированных на поверхности изделия, которое в этом случае может являться либо катодом, либо анодом в отношении электролита. При каком-то критическом напряжении испарившийся электролит и/или газ, освобожденный в процессе оксидирования/уменьшения на поверхности электрода, формирует сплошное газовое облако вокруг электрода, в котором возникает дуга-плазма, обеспечивая тем самым реактивные элементы для обработки поверхности. Вследствие гораздо большей плотности тока, которую можно достичь в таких атмосферных разрядах, по сравнению с обычными способами, вакуумных плазменных обработок, осуществляется интенсивная бомбардировка поверхности изделия, тем самым, вызывая быстрое нагревание и усиленную активацию поверхности подложки. Поэтому при получении толстых слоев с помощью диффузии/насыщения 200–500 мкм с хорошими механическими и коррозионными свойствами, необходимы только короткие времена обработки (3–5 мин). В подобранном соответствующим образом электролите можно сформировать различные соединения, такие как нитриды, карбиды и бориды.

Перспектива новых плазменно-электролитных покрытий и процессы обработки, описанные выше, однозначно значительна. Можно ожидать, что они окажутся полезными в постоянно расширяющихся сферах применения, в частности, ввиду возрастающего стремления использовать легковесные материалы или такие, у которых высокий предел соотношения прочности и веса. Более того, вероятно, эти методы будут использоваться в качестве предварительной обработки в случае комбинации с другими методами нанесения покрытий при реализации «гибридных» или «дуплексных» процессов, которые смогут расширить способности, как плазменного электролиза, так и других методов нанесения покрытий.

Разработана оснастка, которая обеспечивает создание защитных покрытий на поверхности изделия из углеродсодержащего композита, выполненного в виде цилиндра-трубки с диаметром 5 см,

внутренним 3 см, длиной до 65 см. Предлагаемая оснастка обеспечивает высокое качество локального оксидного покрытия в труднодоступных местах изделия, которое может быть изготовлено из графита и позволяет нанести оксидированное покрытие из нескольких компонентов, например, из Al_2O_3 и CrO_3 , включая легирование элементами электрода катода (Fe) и электролита (K).

Исследуемое покрытие может служить для защиты от температуры изделий из угольных композитов, работающих в условиях окисления при высоких температурах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны: сотрудникам Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины О. В. Колисниченко, И. Дуда, В. Попко; сотрудникам Сумского института модификации поверхности О. П. Кульментьевой, В. В. Понарядову, Ю. А. Кравченко; сотрудникам отдела пучковых технологий Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Н. В. Свириденко, М. В. Ильяшенко. Авторы благодарны д-ру А. Л. Ерохину, проф. А. Матью за любезно предоставленные оттиски их работ.

Работа была финансирована НАН Украины по двум темам: 6/33 «Разработка физико-металлургических основ комплексного легирования поверхности сплавов на основе железа с использованием аномальных процессов массопереноса» и «Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии: новые физические принципы получения нанопленок, покрытий с помощью электронных, ионных и плазменных потоков».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. P. Sluginov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **12**, No. 1–2—Phys.: 193 (1880) (in Russian).
2. A. Gunterschultze und H. Betz, *Electrolytkondensatoren* (Berlin: Krayn: 1937).
3. W. McNiell and G. F. Nordbloom, US Patent 2854390 (September 30, 1958).
4. W. McNiell and L. L. Gross, US Patent 3293 158 (1966).
5. G. A. Markov and G. V. Markova, USSR Patent 526961 (Bul. Inv.: 32) (1976).
6. A. V. Nikolaev, G. A. Markov, and B. I. Peshchevitskij, *Izv. SO AN SSSR. Ser. Khim. Nauk*, **5**, No. 12: 32 (1977) (in Russian).
7. G. A. Markov, V. V. Tatarchuk, and M. K. Mironova, *Izv. SO AN SSSR. Ser. Khim. Nauk*, **3**, No. 7: 34 (1983) (in Russian).
8. L. A. Snezhko, L. A. Beskrovnyj, Yu. M. Nevkrytyj, and V. I. Chernenko, *Zashch. Met.*, **16**, No. 3: 365 (1980) (in Russian).
9. L. A. Snezhko, G. V. Rozenboym, and V. I. Chernenko, *Zashch. Met.*, **17**, No. 5: 618 (1981) (in Russian).

10. L. A. Snezhko and V. I. Chernenko, *Electron. Obrab. Mater.*, No. 2: 25 (1983) (in Russian).
11. L. A. Snezhko and V. I. Chernenko, *Electron. Obrab. Mater.*, No. 4: 38 (1983) (in Russian).
12. V. I. Tchernenko, L. A. Snezhko, and C. B. Chernova, *Zashch. Met.*, **20**, No. 3: 454 (1984) (in Russian).
13. L. A. Snezhko, S. G. Pavlus, and V. I. Chernenko, *Zashch. Met.*, **20**, No. 4: 292 (1984) (in Russian).
14. G. A. Markov, M. K. Mironova, and O. G. Potapova, *Izv. AN SSSR. Ser. Neorgan. Mater.*, **19**, No. 7: 1110 (1983) (in Russian).
15. A. A. Petrosyants, V. N. Malyshev, V. A. Fyodorov, and G. A. Markov, *Trenie Iznos.*, **5**, No. 2: 350 (1984) (in Russian).
16. V. N. Malyshev, S. I. Bulychiev, G. A. Markov, V. A. Fyodorov, A. A. Petrosyants, V. V. Kudinov, and M. H. Shorshorov, *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, No. 1: 82 (1985) (in Russian).
17. V. A. Fyodorov, V. V. Belozorov, N. D. Velikosel'skaya, and S. I. Bulychiev, *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, **4**: 92 (1988) (in Russian).
18. V. S. Rudnev and P. S. Gordienko (Vladivostok: 1987) (Preprint/Inst. Khimii DVO AN SSSR. No. 3384-B87, 1987) (in Russian).
19. O. A. Khrisanfova and P. S. Gordienko (Vladivostok: 1987) (Preprint/Inst. Khimii DVO AN SSSR. No. 2986-B89, 1987) (in Russian).
20. P. S. Gordienko, P. M. Nedozorov, L. M. Volkova, T. P. Yarovaya, and O. A. Khrisanfova, *Zashch. Met.*, **25**, No. 1: 125 (1989) (in Russian).
21. P. Kurze, W. Krysmann, G. Marx, und Z. Wiss, *Tech. Hochsch. Karl-Marx-Stadt*, **24**: 139 (1982).
22. K. H. Dittrich, W. Krysmann, P. Kurze, and H. G. Schneider, *Cryst. Res. Technol.*, **19**, No. 1: 93 (1984).
23. W. Krysmann, P. Kurze, K. H. Dittrich, and H. G. Schneider, *Cryst. Res. Technol.*, **19**, No. 7: 973 (1984).
24. P. Kurze, J. Schreckenbach, T. Schwarz, und W. Krysmann, *Metalloberflaeche*, **40**, No. 12: 539 (1986).
25. L. S. Saakin, A. P. Yefremov, L. Y. Ropyak, and A. V. Apelfeld, *Corrosion Control and Environment Protection. Informative Survey* (Moscow: VNII-OENG: 1986), p. 6 (in Russian).
26. V. A. Fyedorov, A. G. Kan, and R. P. Maksutov, *Surface Strengthening of Oil & Gas Trade Facilities by Micro Arc Oxidation* (Moscow: VNII-OENG: 1989), p. 6 (in Russian).
27. G. A. Markov, B. S. Gizatullin, and I. E. Rychazhkova, USSR Patent 926083 (Bul. Inv.: 17) (1982).
28. L. A. Snezhko and V. I. Tchernenko, USSR Patent 973 583 (Bul. Inv.: 23) (1982).
29. P. Kurze, W. Krysmann, G. Marx, and K. H. Dittrich, DDR Patent DD-WP C25 0/236988 (5).
30. R. J. Gradkovsky and S. N. Bayles, US Patent 3 956 080 (May 11, 1974).
31. S. D. Brown, K. J. Kuna, and T. B. Van, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, No. 8: 384 (1971).
32. T. B. Van, S. D. Brown, and G. P. Wirtz, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, No. 6: 563 (1977).
33. Г. А. Остроумов, *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей*

- (Москва: Наука: 1979).
34. M. Plank, *Ann. Phys. Chem.*, **39**: 161 (1890); idem, *Ann. Phys. Chem.*, **40**: 561 (1890).
 35. Я. З. Ясногородский, *Автоматический нагрев в электролите* (Москва: Оборонгиз: 1947).
 36. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey, *Surf. and Coat. Tech.*, **122**: 73 (1999).
 37. В. Н. Никитин, К. И. Еретнов, А. В. Артемьев, *Электронная обработка материалов*, **2**: 35 (1983).
 38. Д. И. Словецкий, С. Д. Терентьев, В. Г. Плеханов, *Теплофизика высоких температур*, **2**, № 24: 353 (1986).
 39. В. И. Черненко, Л. А. Снежко, И. И. Папанова, К. И. Литовченко, *Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях* (Киев: Наукова думка: 1995).
 40. Ю. П. Райзер, *Физика газового разряда* (Москва: Ред. физ.-мат. лит.: 1992).
 41. А. И. Тюляпин, Ю. Н. Тюрин, А. И. Трайнов, *МИТОМ*, № 1: 9 (1998).
 42. К. Н. Еретнев, С. В. Лебедев, *Процессы нагрева и очистки поверхности металлов в электролите и их практическое использование* (Липецк: 1997).
 43. В. К. Федюкин, *Термоциклическая обработка сталей и чугунов* (Ленинград: 1977).
 44. *Способ термической обработки изделий*, А.с. СССР № 1312974 // МКИ4 С 21 D 1/78 (Приор. 11.04.1984).
 45. A. D. Pogrebniak, O. P. Kul'ment'eva, A. P. Kobzev, Yu. N. Tyurin, S. I. Golovenko, and A. G. Boyko, *Tech. Phys. Letters*, **29**, No. 4: 312 (2003).
 46. Yu. N. Tyurin and A. D. Pogrebniak, *Surf. and Coat. Tech.*, **142–144**: 293 (2001).
 47. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электронооптический анализ. Приложения* (Москва: Металлургия: 1970).
 48. *Физика твердого тела: Энциклопедический словарь* (Гл. ред. В. Г. Барьяхтар) (Киев: Наукова думка: 1996).
 49. В. Г. Барьяхтар, Ю. М. Буравлев, В. П. Шевченко и др., *Труды ОТТОМ 2000* (Харьков: ННЦ ХФТИ: 2000), с. 155.
 50. А. Н. Тюленин, Ю. Н. Тюрин, А. И. Граднев, В. С. Юсупов, *МиТОМ*, № 1: 9 (1988).
 51. А. Д. Погребняк, Ю. Н. Тюрин, А. П. Ивченко, В. В. Понарядов, Ш. М. Рузимов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**: 1329 (2003).
 52. В. И. Черненко, Л. А. Снежко, И. И. Папанова, *Получение покрытий анодно-искровым электролизом* (Ленинград: Химия: 1991), с. 128.
 53. А. Г. Бойко, А. Д. Погребняк, Ю. Н. Тюрин, Жао Вейджанг, *Вестник СумГУ* (2005) (в печати).
 54. П. С. Гордиенко, *Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя* (Владивосток: Дальнаука: 1996), с. 215.
 55. Э. С. Атрощенко, И. А. Казанцев, А. Е. Розен, *Технология получения покрытий микродуговым оксидированием. Новые промышленные технологии. Технический прогресс в атомной промышленности. Серия: Технология монтажных работ* (Москва: 1996), с. 28.
 56. Ю. Б. Шульгин, *22 Гагаринские чтения. Сборник тезисов. Молодежная научно-техническая конференция* (Москва: 1996), с. 80.

57. О. В. Титоренко, Е. А. Ратькова, Е. А. Савельева, *Современные электрохимические технологии. Тезисы докладов научно-технической конференции* (Саратов: 1996), с. 51.
58. Ю. Н. Тюрин, Е. А. Пикус, *Повышение износостойкости деталей горных машин. Обзор* (Донецк: Центральное бюро научно-технической информации Минуглепрома УССР: 1978), с. 55.
59. *Способ нагрева деталей*, А.с. СССР № 1488321. МКИ4 С 21 D 1/44 (Приор. 11.03.1987).
60. *Способ упрочнения пилы*: Патент России № 2138564. МКИ, 6 С 21 D 9/24. (Приор. 0.03.1998) (Бюл. №27 от 27.09.1999).
61. *Рештак скребкового конвейера*, А.с. СССР № 1546362 (Приор. 23.05.1988).