

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ОБРАБОТКЕ

© 2006 А.Л. Берсудский

Самарская государственная академия путей сообщений

В статье описаны технологии нанесения антифрикционных медьсодержащих покрытий. На основе теории топохимических реакций и анализа адгезионных связей рассмотрены вопросы образования диффузионного слоя, обеспечивающего надежное сцепление покрытия с основой. Приведены значения коэффициента диффузионной проницаемости для различных видов кристаллических решеток.

Повышение работоспособности деталей машин тесно связано с применением новых материалов и технологических процессов их изготовления. Применение новых технологических процессов, особенно, на финишных операциях позволит значительно улучшить эксплуатационные характеристики рабочих поверхностей деталей машин. Одним из таких методов является способ упрочняющей обработки поверхностей с одновременным нанесением антифрикционных композиционных покрытий из пластичных металлов.[1,2]

Процесс образования покрытия при упрочняющей обработке можно представить в виде трех последовательно протекающих переходов:

а - предварительная обработка поверхности с целью упрочнения и активизации основного металла, получение ювенильной поверхности;

б - химическое взаимодействие компонентов покрытия (процесс восстановления металла покрытия из солей спецжидкости) формирование диффузионного слоя (дислокационная и зернограничная диффузия);

в - наращивание слоя покрытия, взаимодействие деформирующего инструмента с покрытием, упрочнение покрытия и основы.

Проведем качественный анализ процесса, исходя из сопоставления наиболее существенных параметров взаимодействия инструмента, спецжидкости и обрабатываемой поверхности.

Основной упрочнения является быстрое развитие дислокаций (дефектов) скапливание их вблизи линии сдвигов и последующее их торможение на препятствиях, образование новых дислокационных структур (скрещение дислокаций, образование межкристаллитных граничных слоев, скоп-

ление атомов примесей). Дробление на блоки объемов металла, заключенных между линиями скольжения, поворот этих блоков, искажение плоскостей скольжения и накопление на них продуктов разрушения кристаллической решетки.

Установлено, что абсолютная скорость деформирования при обработке металлической щеткой составляет 20...40м/с, относительная деформация – 5...8% [3]. Максимум напряжений обычно располагается вблизи поверхности.

Механизм формирования поверхностных слоев при упрочняющей обработке с нанесением покрытия связан с закреплением (насыщением) поверхности антифрикционными материалами на рабочих поверхностях. Здесь одновременно происходят процессы диффузионного насыщения поверхности определенное время, процессы рекристаллизации тонкого поверхностного слоя (3,0...5,0 мкм) упрочняемого при последующей обработке.

Процесс пластического деформирования сопровождается выделением тепла. Интенсивность нагрева поверхности зависит от скорости перемещения упрочняющего инструмента V и геометрических размеров площади контакта. Средняя температура нагрева поверхности может достигать температур 300...400°С [3]. Исследованиями установлено [4], что при упрочняющей обработке с нанесением покрытия температура деформации не превышает 150...200°С, т.е. не оказывает существенного влияния на структурные изменения.

На переходе «б» предварительное пластическое деформирование не является достаточным условием образования прочного сцепления покрытия с основой. Надежное сцепление покрытия с основой может обес-

печить процесс, диффузионного проникновения материала покрытия в основной металл. Здесь целесообразно использовать гипотезу процесса формирования подслоя на основе топохимических реакций [5], согласно которому переход системы из одного устойчивого состояния в другое может произойти только через активационный барьер. При этом происходит понижение кинетической энергии системы, на величину двух исчезающих поверхностей раздела в контакте. Качественная картина процесса может быть представлена графически (см. рис.1).

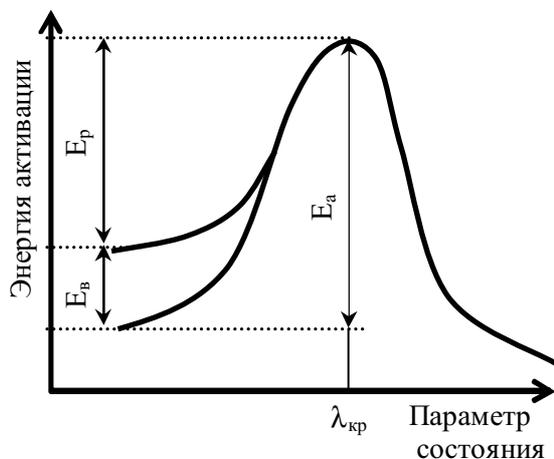


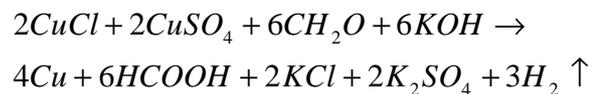
Рис.1. Изменение энергии при химическом взаимодействии материала покрытия и основы. $\lambda_{кр}$ — параметр системы, при котором возникает неустойчивость системы; E_a — энергия активации перехода в активное состояние системы; E_p — энергия механического воздействия; E_b — энергия преодоления энергетического барьера (тепловая энергия).

При достижении значений энергии активации E_a определенной величины (величина определяется химсоставом основного материала) создаются условия для разрушения поверхностных окисных пленок, что обеспечивает начало процесса химического взаимодействия компонентов спецжидкости с обрабатываемой поверхностью (начало процесса осаждения элементов покрытия на поверхность). Установлено, что при упрочняющей обработке на стадии «а» обеспечиваются условия для появления прочных межатомных связей.

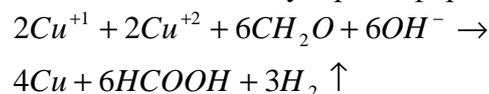
На стадии «б» происходит процесс химического восстановления меди из солей. Образование поверхностных слоев покрытия зависит от вида структуры материала,

температуры, времени воздействия, характера газовой среды, диффузии внутрь металла, диссоциации химических соединений. Благоприятные предпосылки для надежного сцепления достигают увеличение общей площади контакта (снижение шероховатости при предварительной обработке) и формирование в поверхностном слое благоприятного напряженно-деформированного состояния.

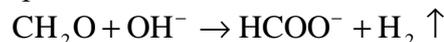
Процесс химического взаимодействия покрытия и поверхности основан на восстановлении меди из комплексной соли, который происходит по следующей схеме. Ионы солей хлорида меди (Cu^{+1}) и сернокислой меди (Cu^{+2}) являются сильными окислителями. В качестве восстановителя используем формальдегид $\text{H}\cdot\text{COH}$ при этом (в слабощелочной среде) протекает реакция окисления-восстановления:



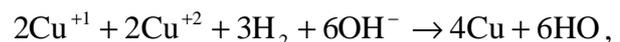
В ионно-молекулярной форме:



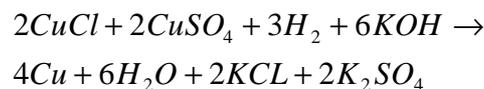
Есть предположение, что происходит дегидрирование формальдегида в щелочной среде:



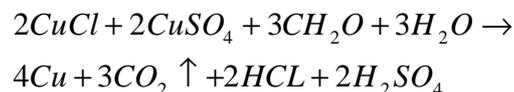
Выделившийся водород (при $\text{pH} > 7$) восстанавливает ионы Cu^{+1} и Cu^{+2} :



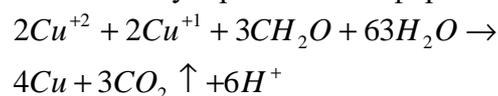
или



Возможно частичное протекание реакции в виде:



или в молекулярно-ионной форме:



то есть частично выделяется углекислый газ (CO_2), что приводит к увеличению кислотности среды.

Немаловажную роль оказывает концентрация металлонесущих солей. Концентрация двухвалентной меди, входящей в состав

спецжидкости, обеспечивает скорость омеднения. Как показывают исследования, скорость восстановления меди увеличивается с увеличением кислотности рН. Следует отметить, что чем выше в растворе концентрация меди, тем сильнее влияние параметра рН. На рис.2 представлена зависимость скорости образования медного слоя от значения кислотности рН.

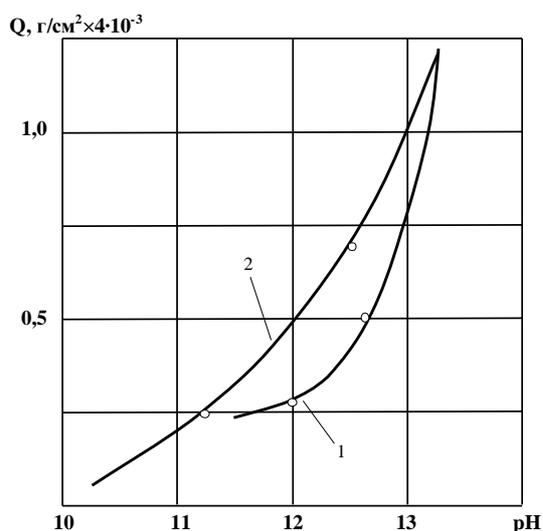


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения меди от рН раствора 1- наличие в растворе солей никеля, 2- без солей никеля.

Восстановление меди начинается с кислотности более 11,0 и скорость осаждения возрастает с увеличением кислотности. Величина рН для неконцентрированных растворов обычно менее 12,0, а концентрированных может быть равным 11,5. Комплексообразователи (лиганзы) входящие в состав спецжидкости не только увеличивают растворимость солей меди в щелочной среде, но и влияют на процесс восстановления ионов меди на поверхности осаждения. Компоненты влияют на скорость осаждения и качество покрытия плотность, блеск. В качестве комплексообразующих компонентов наиболее часто используются аминокислоты, глицерин. Для облегчения образования покрытия и улучшения сцепляемости в раствор спецжидкости вводят различные поверхностно активные вещества, дополнительно обеспечивающие смачиваемость обрабатываемой поверхности. Присутствие в растворе ионов никеля повышает сцепляемость примерно в 1,5 раза при снижении скорости осаждения.

На переходе «в» происходит процесс увеличения толщины наносимого покрытия, его уплотнение, упрочнение, наведение в поверхностном слое благоприятных остаточных напряжений. Вследствие неоднородности обрабатываемой поверхности химическое взаимодействие начинается и локализуется в первую очередь в зонах наибольшей энергии: дефектах кристаллической решетки, местах скопления дислокаций на границах зерен. Здесь возникают первые очаги схватывания. Упрочняющая обработка по нанесенному покрытию позволяет получить сплошное и качественное покрытие.

В целом, на качество сцепления покрытия с основой оказывают влияние следующие факторы:

- предшествующая обработка поверхности, шероховатость поверхности;
- химический состав основного материала (большое количество легирующих компонентов затрудняют химическое нанесение покрытия);
- температура внешней среды, температура в процессе нанесения покрытия;
- газовая атмосфера (химический состав окружающей среды – давление, температура);
- степень деформации поверхности при обработке (скорость деформации, вид деформации).

Антифрикционные свойства поверхностей с покрытиями определяется в первую очередь прочностью адгезионных связей, глубиной диффузионного проникновения. Процесс упрочняющей обработки с нанесением покрытия осуществляется при постоянном силовом воздействии, что предполагает дополнительный процесс диффузионного взаимодействия покрытия с основой по дислокациям и границам зерен основного материала. Исследования показали, что в нашем случае, скорость перемещения атомов по дислокациям и по границам зерен (зернограничная диффузия) значительно быстрее, чем по объему кристалла. Следует отметить, что процессы по диффузии по дислокациям и границам зерен протекают при относительно низких температурах, при этом возрастает глубина проникновения, которая определяется зависимостью $y = \sqrt{Dt}$ [6]. Рассматривая процесс образования соединения между компонентами покрытия и

основой как химическую реакцию и совместной пластической деформацией, полагая, что все атомы возбуждены термически и механически активированы, кинетика химической реакции соединения металлических материалов может быть описана следующими уравнениями [5]:

$$t_0 = -\frac{1}{\nu} \ln \left(1 - \frac{N(t)}{N_0} \right) \exp \frac{E_a}{k_B \theta_k}, \quad (1)$$

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_{\max}} = \frac{N(t)}{N_0} = 1 - \exp \left(- \frac{\nu t_0}{\exp \frac{E_a}{k_B \theta_k}} \right), \quad (2)$$

где: t_0 – длительность физико-химического взаимодействия материалов частицы и основы в контакте;

ν – частота собственных колебаний атома;

$\frac{N(t)}{N_0} = \frac{\sigma(t)}{\sigma_{\max}}$ – относительное количество

очагов схватывания, возникших за время t_0 или относительная прочность сцепления, достигнутая за то же время;

$N(t)$ – количество атомов из числа N_0 , прореагировавших за время t_0 ;

$N(0)$ – количество атомов, находящихся в физическом контакте;

$\sigma(t)$ – прочность сцепления, достигнутая за время t_0 ;

σ_{\max} – максимальная прочность сцепления, которую можно получить при завершении процесса;

E_a – энергия активации;

k_B – постоянная Больцмана;

θ_k – температура контакта, измеренная по абсолютной шкале.

Эти уравнения связывают все основные параметры процесса взаимодействия и могут быть использованы для анализа сцепления любых материалов на основании справочных данных, позволяют оценить качественную сторону влияния технологических параметров процесса нанесения покрытия на свойства формируемого слоя через их влияние на аргументы уравнений (1) и (2).

Одним из главных параметров, необходимых для оценки химического взаимо-

действия, является температура в контакте Θ_k , а также длительность взаимодействия t_0 .

Ввиду кратковременности взаимодействия единичной зоны поверхности и инструмента, измерения Θ_k и t_0 затруднены, поэтому их оценку можно произвести расчетным путем [4].

Учитывая, что в процессе обработки происходит постоянный фрикционный «подогрев» основы инструментом до температуры $\theta_0(t)$, а температура спежидкости θ_c (считается нормальной), выражение для определения контактной температуры во времени можно записать в следующем виде:

$$\theta_k(t) = \theta_0(t) + \frac{K_\varepsilon [\theta_{ЭК} - \theta_\partial(t)]}{K_\varepsilon - \Phi(\alpha)}, \quad (3)$$

где: $K_\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}$ – критерий тепловой актив-

ности материала частицы по отношению к материалу основы;

$\lambda_1; \lambda_2; a_1; a_2$ – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности материалов частицы и основы соответственно;

$\Phi(\alpha)$ – функции интеграла вероятности;

$\alpha = f(K_\varepsilon, K_L)$ – характеристика, оценивающая тепловую активность, теплоту плавления и теплоемкость материала частицы, определяемая по методике, изложенной в [6];

В процессе обработки поверхность непрерывно подвергается воздействию инструмента, испытывая дополнительный нагрев и пластическую деформацию. Только после выхода из контакта начинается её охлаждение до температуры основы. Поэтому при обработке величина t_0 обусловлена (при поступательном движении гибких элементов и поверхности) окружной скоростью детали V_∂ и размером зоны контакта с инструментом l_k

$t_{01} = l_k / V_\partial \approx 3 \cdot 10^{-2}$ с. При использовании

металлической щётки длина ударного участка определяется (при встречном движении):

$t_{02} = l_y / V_\partial \approx 10^{-5}$ с.

Сравнивая уровни возможных значений t_0 и Θ_k , например, при напылении и упрочняющей обработке можно отметить следующее:

При напылении для большинства сочетаний материалов время активного химического взаимодействия $t_0 = (1-2)10^{-6}$ с, а температура контакта соответствует твердому состоянию обоих материалов и, в зависимо-

сти от температуры их плавления, находится в интервале $(0,6 - 0,7) \theta_{пл}$.

Как показывают расчеты по выше приведенным формулам для тех же условий время химического взаимодействия частицы с основой t_{02} на порядок выше значения t_0 при других видах нанесения покрытия, например, напыления.

На основании вышеизложенного, можно считать, что условия нанесения покрытия обеспечивают возникновение получения прочного соединения компонентов спецжидкости на стадии «б» при создании условий для достижения требуемого уровня энергии активизации процесса и процессов диффузии.

Предполагая, что уровень пластической деформации и температуры контакта достаточны для того, чтобы считать, что в реакцию вступает не менее 70% компонентов, а это подтверждается вышеизложенными соображениями, то энергию активации можно выразить следующим образом, учитывая (1):

$$E_{\alpha} = k_{\beta} \theta_{\kappa} (\ln t_0 + 29,7). \quad (4)$$

Этим обеспечивается прочное адгезионное сцепление материалов при подстановке значений $t_0=t_{02}$. Возвращаясь к рис. 1, следует заметить, что прочность сцепленных частиц определяется не только контактной температурой и временем взаимодействия, но и скоростью частиц, обеспечивающей повышение активности поверхности за счет давления и снижения активационного барьера на величину E_{β} .

При высоких скоростях и соответственно высоких напряжениях энергия E_{β} достигает значений близких к энергии связи в кристаллической решетке.

Так, например, если при серебрении поверхности [6] методом напыления скорость движущихся частиц составляет ~ 100 м/с, их кинетическая энергия невелика и составляет $\frac{mV^2}{2} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ эВ на атом, что значительно меньше средней тепловой энергии атомов $k_{\beta} \theta_{\kappa} \approx 0,1$ эВ. В этом случае взаимодействие идет по механизму термической активации (за счет энергии $E_{\beta} \approx E_{\alpha}$).

Значительное влияние оказывает скорость обработки, кинетическая энергия дос-

тигает величины 0,1 эВ, а механизм взаимодействия изменяется, существенный вклад вносит энергия E_{β} . При повышении скорости и соответственно давления с 10 до 70 МПа энергия активации снижается на 15 ... 20 %, в результате очень сильно увеличивается скорость химического взаимодействия.

При обработке, как указывалось выше, протекают процессы дислокационной и зернограничной диффузий. Предполагается, что вслед за образованием химической связи должна успеть пройти канальная диффузия по дислокациям и границам зерен как в компоненте покрытия, так и в основе.

Существуют различные аналитические модели дислокационной и зернограничной диффузий, основанных, на том, что размер образца намного больше пути диффузии. Установлено [6], что диффузия по нерасщепленным дислокациям и по границам зерен происходит существенно быстрее, а требуемая энергия активации намного меньше, чем по расщепленным дислокациям. Кроме того, в объемно-центрированных кубических структурах (ОЦК) металлов параметры диффузии по нерасщепленным дислокациям совпадают с параметрами зернограничной диффузии.

Одним из информативных параметров процессов дислокационной и зернограничной диффузий является произведение параметра толщины границы зерен и коэффициента диффузии δD , которое характеризует диффузионную проницаемость по границам зерен многокомпонентных веществах с учетом примесей расположенных по границам зерен.

Параметр δD определяется зависимостью [6]:

$$\delta D = 2\sqrt{D/t} \frac{\partial \ln c}{\partial z^n}; \quad (5)$$

где t - продолжительность диффузионного отжига; c - концентрация диффузианта в границе зерен; z - координата в направлении диффузии, n - показатель степени концентрации диффузианта ($\approx 6/5$).

Существенное влияние на зернограничную диффузию оказывает структура.

Для решетки ГЦК:

$$\delta D = 9,7 \cdot 10^{-15} \exp(-9,07 T_m/T) \text{ м}^3/\text{с};$$

- для решетки ОЦК:

$$\delta D = 9,2 \cdot 10^{-15} \exp(-10,4 T_m/T) \text{ м}^3/\text{с}; \quad (6)$$

- для решетки ГПУ:

$$\delta D = 9,7 \cdot 10^{-14} \exp(-10,3 T_m/T) \text{ м}^3/\text{с},$$

где T_m/T – отношение температуры плавления и действующей температуры.

Представленные зависимости (6) могут быть использованы для оценки зернограничной самодиффузии, при отсутствии экспериментальных данных, эти зависимости позволяют обнаружить искажающее влияние неконтролируемых примесей.

Глубина диффузного слоя для условий химического омеднения, учитывая, что энергия активации самодиффузии меди составляет 83 кДж/моль, энергия активации процесса соединения меди с основой при упрочняющей обработке вдвое больше: $E_a \approx 2 \cdot 140$ Дж/моль, и, принимая значение $\theta = 1000^\circ \text{ К}$, а время взаимодействия $t_{02} \approx 10^{-5}$, получим, что коэффициент самодиффузии составит

$$D = 0,28 \exp\left(-\frac{83}{R\theta}\right) \approx 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с},$$

а толщина диффузного слоя определяется

$$y_{\text{диф}} = \sqrt{D \cdot t_{02}} \approx 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

Кроме диффузионных процессов при плакировании возможен, очевидно, один из видов объемного взаимодействия – образование эвтектики, что повышает адгезию покрытия.

Выводы

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

- подтверждена правомерность использования предложенной модели для описания процесса создания прочных покрытий при упрочняющей обработке деталей с нанесением антифрикционных покрытий;

- выявлено существенное влияние энергии активации на процесс формирования прочных адгезионных связей, установлен вклад упрочнения (E_p) на качество сцепления покрытия с основой;

- определены численные значения коэффициента диффузии для предложенного процесса, глубины проникновения диффузанта в поверхность и параметр, характеризующий диффузионную проницаемость δD .

Список литературы

1. Патент № 2053106 Способ нанесения защитных покрытий на рабочие поверхности деталей и устройство для его осуществления. Бюл. 3 от 27.01.96 / Берсудский А.Л.
2. Патент № 2235150 Способ упрочнения поверхностей деталей с одновременным нанесением композиционных покрытий. Бюл. 24 от 27.08.2004 / Берсудский А.Л., Малышева Н.С. и др.
3. Одинцов Л.Г. Упрочнение и отделка деталей поверхностным пластическим деформированием: Справочник.- М.: Машиностроение. 1987. - 328 с.
4. Берсудский А.Л., Алексеев В.И. Технологическое обеспечение эксплуатационных свойств рабочих поверхностей зубчатых колес. Вестник Самарского государственного технического университета. Выпуск 15. Серия Технические науки. Самара: СамГТУ-2002. - с 103-111.
5. Анцупов В.П. Теория и практика плакирования изделий гибким инструментом. Монография. Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова. 1999. - 241с.
6. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз / Пер. с англ. Б.Б. Страумана; Под ред. Л.С. Швиндлериана. М.: Машиностроение. 1991. - 448с.

THE MECHANISM OF FORMATION OF ANTIFRICTIONAL COVERINGS AT STRENGTHENING PROCESSING

© 2006 A.L. Bersudskij

The Samara State Academy of Communication Means

In the article questions of technology the receiving the antifrictional copper-containing coverings are considered. On the basis of the theory of chemical reactions and the analysis of adhesive connections the questions of formation of diffusion layer providing reliable coupling of a covering with a basis are considered. Values of factor of diffusion, diffusion permeability for various kinds crystal lattices are resulted.