

Диха О. В., Свідерський В. П., Дробот О. С., Машовець Н. С.

**ТЕХНОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ
ДОВГОВІЧНОСТІ
ТЕХНІЧНИХ ТРИБОСИСТЕМ**

Хмельницький 2021

УДК 621.891
Д89

*Рекомендовано до друку науково-технічною радою
Хмельницького національного університету,
протокол № 8 від 09.09.2021*

Рецензенти:

- Аулін В. В.** – д-р техн. наук, проф. кафедри експлуатації та ремонту машин Центральноукраїнського національного технічного університету (м. Кропивницький);
- Ляшук О. Л.** – д-р техн. наук, проф., зав. кафедри автомобілів Тернопільського національного технічного університету імені І. Пулюя

Матеріали подані в авторській редакції

Д89 **Диха О. В., Свідерський В. П., Дробот О. С., Машовець Н. С.**
Технологічне забезпечення довговічності технічних трибо-
систем : монографія / О. В. Диха, В. П. Свідерський, О. С. Дробот,
Н. С. Машовець. – Хмельницький : ХНУ, 2021. – 178 с.
ISBN 978-966-330-395-6

Розглянуті технологічні підходи підвищення зносостійкості технічних трибосистем за рахунок добавок у мастильні матеріали мідного порошку; модифікування антифрикційних матеріалів на основі фторопласту нанодисперсними добавками; зміцнення конструкційних сталей термоциклічною обробкою; використання титанових сплавів при низькотемпературному азотуванні в тліючому розряді.

Для науковців, викладачів, аспірантів, інших фахівців, які вивчають процеси зносу та стійкості деталей машин.

УДК 621.891

ISBN 978-966-330-395-6

© Диха О. В., Свідерський В. П.,
Дробот О. С., Машовець Н. С., 2021
© ХНУ, оригінал-макет, 2021

ВСТУП

На сучасному етапі розвитку науки і техніки стає очевидним, що подальше підвищення рівня машинобудування неможливе без широкого застосування досягнень розробок наукових основ технології. Це обумовлено тим, що сьогодні постійно зростає навантаженість виробів, підвищуються швидкісні характеристики машин, розширюються умови їх експлуатації. Найбільш значущим експлуатаційним показником при цьому є зносостійкість, оскільки встановлено, що найбільше число відмов обумовлено процесами зношування або комплексними причинами, де знос відіграє домінуючу роль. Знос веде до загального погіршення показників машини, зниження точності виконуваних технологічних операцій, падіння коефіцієнта корисної дії (к.к.д.), збільшення енергоспоживання і зниження корисної віддачі. Головними способами підвищення зносостійкості при механічному зносі є збільшення твердості поверхонь тертя, підбір матеріалів пар тертя, зменшення тиску на поверхнях тертя, підвищення якості поверхонь і правильно організоване змащування. Також для вирішення проблем зношування необхідно використовувати різні технології зміцнення і методи модифікування поверхневих шарів виробів. Представлене видання спрямоване на вирішення зазначених актуальних завдань.

Видання складається зі вступу, чотирьох розділів та списку використаної літератури до кожного з розділів. В першому розділі поданий матеріал, що стосується підвищення зносостійкості пар тертя за рахунок використання добавок у мастильні матеріали мідного порошку, запропоновані кількісні моделі зношування і представлені результати експериментальних досліджень ефективності пропонованої присадки. В другому розділі автори розглядають сучасні технології модифікування антифрикційних полімерних композиційних матеріалів на основі фторопласту нанодисперсними добавками, детально представлені результати досліджень власти-

востей, структури та хімічного аналізу фторопластових матеріалів. В третьому розділі наводяться технологічні режими і рекомендації для застосування способу зміцнення конструкційних і інструментальних сталей термоциклічною обробкою, наведені результати застосування ТЦО для деталей циліндро-поршневої групи. В четвертому розділі описані нові технології підвищення зносостійкості трибосистем на основі використання титанових сплавів при низькотемпературному азотуванні в тліючому розряді.

Концептуальні положення монографії можуть бути використані у навчальному процесі в рамках навчальних курсів для студентів, аспірантів і викладачів з дисциплін технологічного профілю.

Розділ 1.

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ПІДВИЩЕННЯ
ЗНОСОСТІЙКОСТІ ЗМАЩЕНИХ ТРИБОСИСТЕМ
ЗАСТОСУВАННЯМ МІДЬВМІСНИХ ПРИСАДОК**

**1.1. Вплив хімічних елементів у мастильних матеріалах
на трибологічні властивості пар тертя**

Дія мастильних матеріалів залежить від властивостей трибологічної системи, до яких відносять здатність до адсорбції і хемосорбції, корозійну стійкість, здатність до пластичної дії в зоні контакту, мастильна здатність. Крім того, дія мастильних матеріалів залежить від їхніх механічних властивостей (реологічних), хімічних і поверхневих.

Механічні властивості проявляються в об'ємі мастильної речовини, і є передачею сил від одного елемента пари тертя на другий елемент. Особливо виявляється це в сфері змішаного й рідкого тертя. В еластогідродинамічному змащуванні основною ознакою мастильних матеріалів (масел) є в'язкість. Індекс в'язкості інформує про зміни в'язкості залежно від температури. Поверхневі властивості мастильних матеріалів можуть змінювати властивості експлуатаційного верхнього шару. Досягається це, головним чином, через так званий ефект Ребіндера, або явище адсорбційного зниження пластичної межі поверхневого шару речовини під впливом активно-полярних молекул.

Останні дослідження мастильних матеріалів спрямовані на методи хімічного одержання протизносних плівок шляхом використання явища вибіркового переносу матеріалів і застосуванням добавок, здатних до утворення полімерів тертя або комплексних з'єднань. У цьому випадку хімічний механізм мастильних матеріалів не може бути безпосередньо пов'язаний з хімічним складом вихідного базового матеріалу. Мастильний матеріал є тільки носієм хімічних реакцій, а вузол тертя виконує роль «реактора», в якому процеси регулюються не тільки складом мастильної речовини, але й властивостями поверхонь тертя та його умовами.

Ефективність застосування мастильної речовини у вузлі тертя залежить від умов роботи вузла: температури, швидкості ковзання, навантаження тощо. Мастильні матеріали у вузлах тертя повинні зменшувати опір тертю й інтенсивність зношування рухомих елементів; відводити теплоту із зони тертя; зменшувати коливання, викликані процесами тертя; відводити продукти зношування із зони тертя.

У цьому дослідженні поставлене завдання аналізу результатів впливу різних антифрикційних і протизношувальних присадок на трибологічні властивості поверхневих шарів деталей машин.

Необхідність дослідження взаємних впливів між складовими базового масла й присадками та матеріалом поверхонь тертя виникає за різних умов роботи мастильних матеріалів у вузлах тертя. Можна констатувати, що дії присадок залежить від їхнього хімічного складу, а також від будови плівки, що утворюється в області тертя в присутності цих присадок. Найбільш поширеними присадками до мастильних матеріалів, головним чином до масел, є органічні сполуки й композиції, що містять у своєму складі сірку, фосфор, азот і хлор.

Існує багато публікацій з досліджень, однак повністю не з'ясовано як склад і будова органічних сполук, що містять перераховані елементи, впливає на ефективність їх дії, а також якими будуть склад і властивості, утворених при участі цих присадок, плівок на поверхнях тертя [1–3].

Розглянемо вплив присадок, що містять сірку, фосфор, азот і хлор на будову і трибологічні властивості поверхневого шару. Окрему групу присадок становлять сірчані сполуки, де агентом, що обумовлює їх активність, є сірка як елемент їх будови. Це такі сполуки як: індивідуальні сірчані сполуки, сірчані суміші або введена індивідуально в масло елементарна сірка (до 2 %).

Сірчані суміші. В результаті дії сірки або її сполук на суміші органічних сполук утворюються сульфатовані суміші, що застосовуються як присадки до мастильних засобів. Застосовуються сульфатовані жири (рослинна олія), наприклад, сульфатоване сурепне або конопляне масло, пальмова олія тощо. Аліфатичні масла, що містять нітроєфіри ненасичених жирних кислот, відносно легко пов'язують сірку з ненасиченими зв'язками, утворюючи в цих зв'язках так звані, сірчані містки.

Крім сульфатування жирів, насичених і ненасичених жирних кислот отримують також метилові, етилові ефіри цих кислот,

які в подальшому піддаються сульфатації. Окрему групу сірчаних сумішей становлять сульфатовані полімери (полібутілен, тетрамер пропілену, полімери олефінових вуглеводнів, терпени тощо).

На основі існуючих результатів досліджень можна встановити, що ефірні дисульфідиди виявляють кращі протизносні властивості, однак, мають гірші властивості, пов'язані із протизадирністю. Передбачається, що для того, щоб покращити протизносні властивості органічних сполук сірки необхідно забезпечити на обох кінцях цих часток існування полярних груп, що сильно адсорбують на поверхні металу [4–7].

Існує залежність концентрації органічних сполук типу від їх протизносних властивостей. Збільшення зносу і збільшення концентрації присадки в маслі призводить до збільшення корозії. Це пояснюється зміною адсорбції присадки разом зі зміною його концентрації в маслі. Передбачається, що дисульфид адсорбується на поверхні металу спочатку як ефірна група, а потім як група S–S. При невеликих концентраціях присадки на металі обох перерахованих груп утворюється адсорбційна плівка, а зі збільшенням концентрації – така адсорбція буде утрудненою. На підставі різних органічних сполук сірки, особливо моно- і дисульфідів, існує механізм протизношувальної дії цих сполук. Частинка дисульфідиду RSSR спочатку адсорбується на поверхні металу, а потім відбувається розрив з'єднань S–S і утворення частинок меркаптіди RSMc. Ці процеси забезпечують протизносну дію. Підвищення навантажень та зростання температури в області тертя призводить до розриву з'єднань S–S і утворення неорганічної плівки, яка на поверхні містить сірку. Протизносна ефективність органічних сполук сірки визначається фізичними властивостями плівок, утворених цими сполуками під час адсорбції на поверхні металу і швидкістю утворення таких плівок, а не легкістю розриву з'єднань S–S. Встановлено, що кількість кисню на поверхні сталі, очищеної від окислів зростає разом з часом дії кисню як в статичному режимі, так і під час тертя.

У практиці застосовують мастильні матеріали, де в робочій атмосфері завжди знаходиться кисень, тому аналізувався його вплив на властивості сірчаних плівок. З'ясовано, що кисень витісняє сірку з поверхні сталі. Дослідним шляхом доведено, що сполуки, що містять одночасно сірку і кисень (наприклад, SO₂ адсорбують на сталевій поверхні без десорбції частинок SO₂ – як в статичному режимі, так і в процесі тертя).

Можна узагальнити результати досліджень присадок, що містять сірку, і зробити наступні висновки:

– протизносна ефективність дисульфідів залишається проти-
лежною до їх термічної стабільності;

– ефективні присадки утворюють товсті плівки FeS, обу-
мовлюючи цим протизносну ефективність;

– протизношувальна дія дисульфідів не пов'язана з їх тер-
мічної стійкістю; утворюються тонкі плівки, в яких не виявлено
FeS і це можуть бути адсорбційні плівки частинок присадки.

У разі дії ефективних протизносних присадок на поверхнях
тертя з'являються крім дисульфідів заліза FeS також і незначна
кількість оксидів типу Fe₂O₃ і Fe₃O₄. Встановлено, що швидкість
окиснення металу в 50 разів менше швидкості утворення сірчаных
сполук. Деякі сполуки, що містять в своєму складі сірку можна
зарахувати до багатофункціональних присадок, виконуючих функцію
інгібіторів корозії і окиснення.

Механізм дії присадок, що містять фосфор. Додатки, що
містять фосфор – це, головним чином, фосфати. Ефективність дослі-
джуваних присадок залежить не від хімічної активності фосфатної
кислоти, а від просторової структури вуглеводневих радикалів –
чим довше і більш розгалужений радикал, тим складнішою буде
сорбція присадки на металі. За утворення протизношувальної плівки
відповідальним є аніон фосфату, який утворює на металі плівку
фосфату металу. Як протизносні присадки до масел використовую-
ють діалкілфосфати (RO)₂РОН. Важливо, що основним механізмом
дії цих присадок, є процес їх гідролітичного розщеплення.

Першим етапом протизношувальної дії є утворення фос-
форних кислот, які після реакції з металом поверхні тертя дають
солі: гідроліз солі призводить до покриття металу плівкою неоргані-
чного продукту, що містить фосфор.

На практиці при застосуванні масел з присадками на по-
верхнях тертя металів утворюються змішані плівки: органічні і
неорганічні. Зв'язок між ними залежать від співвідношення наван-
тажень в області контакту під час тертя.

Дії присадок, що містять азот. Серед присадок, що містять
азот і застосовуваних до мастильних речовин (в основному до мі-
неральних масел), найбільш типовими є гетероциклічні сполуки.
Узагальнюючи, можна визначити, що піридини, введені у вуглевод-
неву суміш, проявляють протизносну ефективність, як в повітря-

ному середовищі, так і в середовищі інертних газів. Це можна пояснити тим, що піридин має будову плоскої молекули, кільце якої складається з п'яти атомів С і одного атома N. Здатність атома N до з'єднання з іншими атомами, залежить від величини і розкладання замісників при цьому атомі. У підсумку можна встановити, що спосіб зв'язування атома N з поверхнею металу є основною фазою протизношувальної дії присадок, що містять азот.

Хлорні присадки. Хлорні з'єднання як присадки до мастильних речовин утворюють на поверхнях металів міцні і стійкі на розрив хемосорбційні плівки. Існує, однак ймовірність, що продукти їх розкладання можуть бути причиною корозії, що з'являється вузлі тертя. Особливо небезпечними є ті сполуки, які можуть виділяти (від'єднувати) хлороводень. Найбільш поширеною добавкою з цієї групи є хлоропарафін, який отримують в результаті пропускання газового хлору через розтоплений парафін. Застосовуються також хлоровані нафтові продукти такі як: нафта, масло і хлоровані суміші різних органічних сполук. Хлоруванню піддаються, наприклад: віск та смоли, жири, складні ефіри, полімери з низькою полімеризацією.

Присадки, що містять в своєму складі два або більш активних елементів. Хороші ефекти приносить застосування до мастильних засобів присадок, що містять кілька активних елементів. Таким прикладом є присадка, що містить дві складові одна з яких це сірчане з'єднання, а інша хлористе. Хлорофосфорні сполуки утворюють на поверхнях металів стійку хемосорбційну плівку. Прикладом такої присадки є присадка, що містить в своєму складі хлорфеноловий фосфат. Ефективними сполуками цієї групи є складні ефіри хлорофосфорних кислот, що містять як групу CCl_3 , так і складні хлорефіри фосфорної кислоти.

Сіркофосфорні сполуки є найбільш універсальними присадками до мастильних матеріалів. Можливо отримання таких з'єднань в результаті нагрівання різних сірчанних жирів, масел, низькомолекулярних полімерів з фосфором. Однак, більшість присадок, що містять фосфор і сірку, то різного виду похідні тріоксидів п'ятивалентного фосфору. Існує багато присадок, що містять по кілька присадок одночасно, наприклад, сірчано-фосфорно-азотовані.

Під час граничного тертя, в верхньому шарі елементів виникають пружні і пластичні деформації, що провокують порушення енергетичної рівноваги. Високі питомі тиску, іноді вище 5 ГПа впливають на зміни в енергетичних станах електронів, хімічних сполук, а також в просторовій упаковці атомів.

Поверхня металу під впливом елементів навколишнього середовища і мастильного робочого тіла піддається подальшим трибологічним реакціям. У цій області можна виділити кілька основних механізмів: радикальний; іонорадикальний; електрохімічний; взаємного впливу «кислота–основа»; трибополімеризація.

Радикальний механізм полягає в тому, що утворюються хімічні сполуки під впливом питомого тиску, генеруючи високі температури, які супроводжує каталітична дія поверхні, а також різноманітні механічно-хімічні процеси. Стимуляції процесу утворення радикалів сприяють також електрони з різною енергією і атмосферний кисень. Утворення вільних радикалів в мастильних середовищах стимулюється завдяки виникненню врівноважених реакцій “red-ox” за участю атомів металу елементів тертя. Ланцюгова реакція окиснення ініційована розриванням σ -зв'язку (найчастіше вуглеводнів) вуглеводневого ланцюга. Стійкість радикалів, з якою пов'язана їх реактивність, тісно пов'язана з його структурою. Утворені радикали в більшості випадків прагнуть до отримання енергетично стабільної системи, яка найчастіше досягається в результаті процесу з'єднання двох радикалів і утворення ковалентного зв'язку. Утворення молекул з поляризованою молекулярною структурою сприяє утворенню приграничного шару, що зберігається на робочій поверхні тертя завдяки силі фізичної адсорбції або силі ковалентного зв'язку (силі Ван-дер-Ваальса) утвореної з атомами металу верхнього шару. В особливих умовах тертя, наприклад, під час обробки металу, збільшується активність поверхні, а тим самим прискорюються хімічні реакції з навколишнім середовищем, що ведуть до утворення плівки відновлювальної знос інструментів.

Механізм дії негативного іон-радикала описує поведінку складових мастильної речовини в контакті під час їх впливу з електронами з незначною енергією. Енергія екзоелектронів, емітованих під час протікання трибологічних процесів, є достатньою для утворення негативних іонів або негативних іон-радикалів з'єднань, які в свою чергу як реактивні напівпродукти можуть реагувати з додатково зарядженими субмікрообластями поверхонь металів. Існує механізм утворення областей на поверхнях тертя, тобто областей активованих термічно і областей активованих «процесом екзоелектронної емісії». Відповідно до механізму дії екзоелектрона основним процесом є утворення зі складових масла негативних іонів, які потім хемосорбуються на позитивно заряджених зонах, що утворюються на поверхнях металів в умовах граничного тертя.

Механізм взаємного впливу «кислота–основа». Взаємний вплив утворених аніонів і позитивно заряджених областей будувється в зоні «кислота–основа». Такий підхід більше ґрунтується на функції роботи твердих тіл в електронному середовищі молекул мастильного матеріалу, що визначає реактивність певної системи.

Електрохімічний механізм виступає, головним чином, на верхівках мікронервностей поверхні тертя. Пластичні деформації викликають утворення місцевих змін щільності твердого тіла (одного з елементів кінематичної пари). Відбувається порушення електронної структури атомів викликане перетіканням електронів з місць із напруженою стиску до місць із напруженою розтягу, де в цей час накопичується негативний потенціал. Під час процесу тертя створена різниця температур в зоні тертя викликає протікання електронів з місця з більшою температурою в місце з меншою температурою. Тому, в області стику з'являється термоелектричний струм. Неоднорідності хімічного складу, що з'являються на поверхні тертя можуть також сприяти появі електрохімічних явищ.

З огляду на мікроповерхні, на яких вони з'являються, густина струму може бути досить високою, щоб індукувати і впливати на напрямок і швидкість трибохімічних реакцій. У випадку стику, що складається з різних металів з різними стандартними потенціалами, утворюються типові гальванічні елементи. У процесах, що відбуваються в стикі тертя, деякі адсорбовані добавки на поверхнях металів в поєднанні з киснем і водою утворюють електрохімічні системи [8–9].

Трибополімеризація. Цей механізм лежить в основі так званої трибополімеризації, запропонованої Кайдасом. Трибополімеризація визначається як планований процес постійного утворення захисної плівки безпосередньо на поверхнях, що труться, завдяки застосуванню вибраних сполук здатних утворювати полімерні плівки в реакціях поліконденсації або полімеризації.

Процес полімеризації може відбуватися за такими двома механізмами. Однорадикальний механізм ініційований низьким енергетичним рівнем електронів, що випускаються з поверхонь тертя. Вільно-радикальний механізм має місце в результаті дії високої температури, генерованої у трибологічній системі в процесі тертя. Полімерні шари утворюються і зношуються безперервно. Після фізичного зносу шару температура поверхні зростає, що надалі ініціює процес утворення нового полімерного шару.

1.2. Металовмісні присадки у мастильних матеріалах

У літературі можна знайти багато досліджень з області застосування порошоків металів як добавок у мастильні матеріали. В роботі [10] представлені результати досліджень автомобільного двигуна із застосуванням у мастильній системі високодисперсних частинок колоїдального графіту й деяких металів. Збільшення терміну служби капітально відремонтованого автомобільного двигуна значною мірою залежить від якості припрацювання його на іспитовому стенді. Авторами встановлено, що присадки високодисперсних частинок колоїдального графіту, колоїдних металів до мастил усувають заїдання поверхонь деталей, що труться, прискорюють і поліпшують їхній процес припрацювання.

На відміну від загальноприйнятих уявлень про те, що процес припрацювання складається в остаточному вигладжуванні поверхонь в зібраному вузлі тертя й виправленні різного роду перекосів й інших похибок, авторами встановлено, що цей процес характеризується заповненням западин мікронерівностей частинками дисперсної фази та вирівнюванням виступів мікронерівностей. Виконані стендові випробування показали, що в результаті припрацювання в присутності металоколоїдних змащень відбувається значно менше збільшення сумарного зазору у вузлах тертя, ніж при припрацювання на звичайних маслах.

Автори роботи [9], які досліджували додавання ЦИАТИМ-201 й Свинцоль-01 констатували, що застосування високодисперсних м'яких металів й їхніх хімічних сполук позитивно впливають на стійкість вузлів тертя в сфері адгезійних впливів і прискорюють їхній процес припрацювання. Додавання Свинцоль-01, створеного на базі свинцю, показало гарну ефективність у трибологічних вузлах. Автор публікації [10] констатує, що із всіх можливих механізмів зчеплення порошку з твердою основою, найбільш імовірним є адгезійне зчеплення. Дослідження показали, що зі збільшенням дисперсності порошку процес утворення покриття прискорюється – збільшується площа контактування. Кращу адгезійну здатність проявляли порошки з плоскою формою частинок. Причина полягає у тому, що внутрішні напруження, які виникають у таких частинках, після видалення навантаження є меншими, ніж у частинках іншої форми. У процесі нанесення частинок відбувається їхнє збільшення, одні частинки зчіплюються з іншими. Наявність середовища до деякої міри знижує інтенсивність зчеплення частинок між собою.

Автор роботи [10] представив використання для надтонких порошків оксидів міді й цинку дисперсністю 80–100 А, уведених в олеїнову кислоту як присадку до моторного масла. У процесі тертя зразків на маслі з присадкою утвориться абсорбована плівка Cu-Zn, для якої характерні розмита структура й повна відсутність дефектів зразка. За результатами трибологічних випробувань можна зробити висновок про те, що масло з присадкою володіє не тільки гарними властивостями припрацювання, але й зберігає стабільність фізико-хімічних властивостей до його повної втрати при обкатуванні двигуна.

Автори роботи [11] досліджували антифрикційні присадки до моторного масла і довели, що ці присадки полегшують холодний запуск двигуна, знижують температуру й навантаження на пускову систему, а також зменшують зношування деталей двигуна в початковий період роботи.

Особливий вид твердих добавок до рідких і пластичних матеріалів представляють добавки дрібних часток м'яких кольорових металів. Відомий препарат цього типу «Метал-5» (Франція) у вигляді рідкої суміші макроскопічних частинок (0,5–5) μм міді, цинку, срібла, що перебувають у суспензії в нейтральному маслі. Введення цього препарату в моторні масла забезпечує підвищення компресії двигунів, збільшення розмірів зношених шийок валів, тобто дозволяє провести ремонт двигуна без його розбирання.

Автор в роботі [11] встановив, що у випадку, коли в матеріалах пар тертя мідь відсутня, для реалізації режиму вибіркового переносу вона повинна бути уведена в зону тертя зі змащенням у вигляді дрібнодисперсних частинок, окислів, солей або іонів.

Металоплакуючі мастильні матеріали містять металевий порошок чистих металів і сплавів, а також інші мінеральні з'єднання металів або металоорганічні з'єднання. Введення в мастильний матеріал металу у вигляді окислів або солей міді дозволяє одержати більше якісну захисну плівку при менших концентраціях присадки. У цьому випадку плівка на поверхні тертя утвориться в результаті відновлення металу з його з'єднання. Відновлювачами є атоми заліза й вуглецю, що перебувають на поверхні деталі.

Областю застосування дрібнодисперсних порошків металу та оксидів металу є в основному пластичні мастильні матеріали. Висока концентрація і нерозчинність у вуглеводневих середовищах обмежують застосування порошків як присадки. В роботах [2, 12] показано, що при введенні в гліцерин або пластичне мастило ЦИАТИМ-201 порошків міді, бронзи або латуні поверхні тертя

сталевих деталей покриваються тонкими плівками, що складаються з матеріалу порошків, внесених у змащення. При цьому автори розрізняють два принципи дії порошків. Перший – це міцно схоплюватися з поверхнею деталі й реалізувати ефект вибіркового переносу, другий – не схоплюватися з поверхнею, а заповнювати нерівності на поверхні. Перший принцип можна назвати адгезійним, а другий – механічним.

Застосування порошків з використанням механічного принципу відомо давно й має ряд особливостей. При цьому методі використовують порошки, головним чином мідні й свинцеві. Мідний порошок марки отримують електролітичним осадженням із сірчано-кислого розчину сульфату міді, а його величина становить 0,1–0,5 мкм.

Додавання порошкової суміші в емульсію, що застосовується при різанні металів, дозволяє збільшити швидкість різання й зменшити зношування різального інструменту. До складу суміші входить 70 % міді, близько 30 % свинцю, а також добавки телуру, срібла, олова. Серед закордонних публікацій питаннями модифікації мастильних матеріалів із застосуванням частинок металів активно займається дослідницький колектив Політехнічного інституту в Радомі (Польща), що відображено у публікаціях [13–17]. Результати експериментів підтверджують створення поверхневих шарів за участю порошків металів, що виконують функцію мастильних додавань для мастил. Модифікований верхній шар зменшує коефіцієнт тертя й зношування вузла тертя. У практиці застосовуються наступні порошки: Cu, Al, Pb, Fe та деякі інші.

Незважаючи на ряд робіт, проблема пояснення механізму дії порошків металів у зоні тертя залишається відкритою. За одною з гіпотез вважалося, що сферичні частинки металів відокремлених від поверхні в процесі тертя змінюють характер тертя ковзання контактів вершин нерівності на перекочування за участю третього тіла – сферичних частинок металів. Але ця гіпотеза не знайшла підтвердження в експериментальних роботах, тому що порошки інших форм виконували також функцію мастильних присадок.

Більшість останніх досліджень схиляється до того, що механізм зменшення зношування вузла тертя із застосуванням масла з додаваннями порошків металів, полягає в модифікації верхнього шару в процесі тертя [18–20]. В роботі [18] встановлено, що найбільше зниження коефіцієнта тертя отримано при найбільшому навантаженні і найбільшій швидкості ковзання. Автори роботи [18] помітили, що разом з ростом затвердіння часток Cu у маслі зростає

ефективність змащування, вантажопідйомність мастильного шару й зменшується зношування тертьових елементів. Процес створення шару тертя при цьому має динамічний характер і залежить від ходу процесу тертя. Відповідальним механізмом за зменшення втрат на тертя є модифікація верхнього шару сталевого зразка із вирівнюванням поверхні й зміною хімічного складу верхнього шару. Це продемонстровано на рис. 1.1, де показана поверхня тертя зразка з додаванням порошку міді і без нього. У процесі тертя порошки Cu підлягали деформації й вбудовуванню у верхній шар.

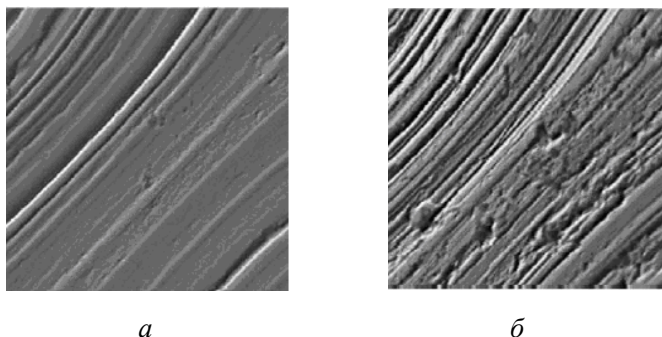


Рис. 1.1. Поверхня тертя при змащуванні маслом SAE 30 з додаванням порошку (а) міді й без додавань (б)

Крім вказаного механізму створення шару з низьким тертям, автори роботи [19] виявили зміни морфології порошку як результат дії високої температури. Тобто проведені дослідження підтвердили, що в умовах тертя має місце ефект виникнення «ремонтного шару», пов'язаний з існуванням у зоні тертя температур, що сприяють осадженню частинок міді на поверхнях тертя й зміні їх морфології. Ефект зниження зношування в результаті застосування порошків металів помітили також для порошку латуні й цинку.

Контакт металу з навколишнім середовищем веде до адсорбції атомів і молекул середовища на поверхню металу. Поверхневий шар металевої деталі завжди несе на себе складну систему адсорбційних шарів. Над ювенільною поверхнею металу є шар його окислів, склад, будова й властивості яких відрізняються від самого металу. Адсорбційні плівки формуються на поверхні металу під дією сил Ван-дер-Ваальса, у результаті взаємодії полярних атомних груп з мастильного матеріалу з активними центрами твердої поверхні.

Однак, такі плівки не можуть нівелювати шорсткість поверхневого шару, висота яких значно більше. У зв'язку з цим, адсорбційні шари, що утворилися на поверхні металу з мастильного матеріалу, відтворюють мікрорельєф поверхневого шару деталей. Властивості адсорбційного шару значно відрізняються від властивостей мастильного матеріалу, що становить об'ємний шар. Молекули, що входять до складу граничного мастильного шару, утворюють на металі міцний і гнучкий ворс, що приймає на себе контактне навантаження, а також має низький опір до дії дотичних напружень. Сформовані адсорбційні шари можуть витримувати більші нормальні навантаження, однак, зі збільшенням температури їхня орієнтація порушується.

Взаємний контакт деталей відбувається на виступах поверхонь, утворених мікронерівностями. Тут розташовуються зони, з яких складається контурна площа контакту. Деформація поверхонь веде до зближення поверхонь, а в міру збільшення навантаження зближення поверхонь зростає, і у контакт вступають виступи з меншою висотою. Пластична деформація збільшує фізико-хімічну активність поверхневих шарів, від яких залежать будова й властивості граничних мастильних шарів, а також протікання фізико-хімічних процесів на контакті.

Оксидні плівки захищають поверхневий шар від схоплювання й глибинного виривання і є важливим чинником не тільки в умовах тертя при граничному змашуванні, але й напіврідинному. Більшу міцність мають оксидні плівки, твердість яких близька до твердості металу, як, наприклад, у міді й сталі. При механічному впливі на поверхню таких металів плівка, що сформувалася, деформується в місці з підшаром, що при високих навантаженнях захищає її від руйнування. Міцність оксидних плівок знижується зі збільшенням їхньої товщини. Товсті плівки відрізняються підвищеною крихкістю. Властивості окисних плівок залежать й від мікронерівностей поверхневого шару металу й швидкості окиснювання.

Під дією речовин, хімічно активних стосовно металу, на поверхнях тертя утворюються модифіковані шари, що є продуктами взаємодії хімічно активних речовин з металом. У процесі тертя під дією тепловиділення формування таких шарів полегшується. Товщина модифікованих шарів поверхневого шару металу в десятки разів більше товщини адсорбційних шарів.

З метою зниження тертя і підвищення зносостійкості рухомих сполучень машин й устаткування, а також запобігання заїдання

в мастильні матеріали вводять присадки. Досвід застосування традиційних сірко-, фосфор-, хлорвмісних протизносних й антифризційних присадок показав, що їхня ефективна дія досягається при порівняно високих концентраціях у мастильних матеріалах. Це пов'язано з механізмом дії таких з'єднань, що засновано на їхньому розкладанні в зоні тертя й хімічній взаємодії з металом. Плівки, що утворилися на поверхні тертя металу в результаті взаємодії з присадками, що вводять у мастильні матеріали, виконують таку ж роль, як й оксидні плівки. При зношуванні металевих пар у мастильних матеріалах з присадками в місцях безпосереднього контакту поверхонь утворюються продукти їх взаємодії, які мають малу міцність на зрушення або ж меншу ніж основний метал температуру плавлення, що забезпечує їх антифрикційні і протизносні властивості.

У період експлуатації вузла тертя відбуваються безперервні витрати присадки. У процесі роботи рухомих сполучень присадка взаємодіє з поверхневим шаром металу, потім у результаті механічного впливу плівки вторинних структур видаляються із зони контакту, оголюються «ювенільні» поверхні металу, знову відбувається формування захисних плівок й їхнє зношування.

В результаті проведеного аналізу встановлений вплив різних антифрикційних і протизношувальних присадок до мастильних матеріалів на трибологічні властивості поверхневих шарів деталей машин. Визначені домінуючі механізми дії присадок щодо зниження опору переміщенню та зменшенню зношування поверхонь тертя в процесі контактної взаємодії.

1.3. Аналіз і дослідження технології електрохімічного способу отримання порошків міді

У кожному кінематичному вузлі мають місце трибологічні процеси, що призводять до енергетичних втрат. Для їх мінімізації застосовують різні добавки в мастильні матеріали для зниження тертя. Ці добавки призначені, головним чином, для створення плівок – шарів зі спеціальними властивостями, такими як низький коефіцієнт тертя і невисока інтенсивність зношування сполучень вузлів тертя. У той же час, головним завданням їх використання є блокування адгезійних зв'язків у процесі змішаного тертя, а зокрема, граничного тертя. Одним з напрямів розвитку досліджень зі створення антифрикційних добавок є застосування дисперсних час-

тинок (порошків) м'яких металів, таких як: Cu, Al, Pb, Zn, W, Mo. Проблема дуже важлива і досить важка з дослідницької точки зору, а саме в частині технології отримання цих порошків, бажано сферичної форми з відповідними розмірами.

Дослідження над застосуванням м'яких металів в трибологічних процесах принципово ведуться в двох напрямках, а саме:

– дослідження трибологічних властивостей мастильних композицій з металоорганічними добавками;

– застосування дисперсних частинок м'яких металів в якості присадок до мастильних матеріалів.

Ці присадки в обох випадках призначаються для створення антифрикційних шарів у зоні тертя ковзання. Одна з гіпотез, що стосується механізму дії металорганічних комплексів передбачає, що при терті під впливом зовнішніх впливів може статися випромінювання вільних електронів, що знаходяться в зоні провідності металу. Ці електрони впливають на механізм реакції, що виникає між присадкою і поверхнею металу. Більш докладні міркування на цю тему наводяться в літературі [21–23], де також сформульована Ц. Кайдасом аніонно-радикальна теорія. У разі застосування дисперсних частинок м'яких металів взаємодія з поверхнями тертя заснована головним чином на явищах фізичної та хімічної адсорбції і дифузії [24, 36].

Цією проблемою займається цілий ряд дослідницьких інститутів в Польщі та інших країнах [25–28]. На основі умов, що визначають процеси граничного, змішаного тертя і еласто-гідродинамічного тертя можна попередньо зробити висновок, що найкращою формою частинок металів в мастильних засобах є сферична форма. Основною проблемою при цьому є відсутність торгових пропозицій з такого матеріалу, як і технологія їх отримання.

Найефективніший спосіб отримання порошків металів – це метод електролітичного осадження металу з водних розчинів його солей [29–31]. Порошок, одержуваний за цією технологією, відрізняються високою хімічною чистотою, хорошою спікковістю і рівномірним розподілом фізико-хімічних властивостей за своїм обсягом [32]. Відповідно до сучасних уявлень про електрохімію, кристалізацію металу в процесі його електролітичного осадження є хімічна реакція, яка виникає на катоді і супроводжується отриманням атомів металевої фази [30–32]. Відмінність від інших способів кристалізації полягає в тому, що в цьому випадку структура електролітичного

шару металу залежить не тільки від параметрів кристалічної решітки, але, головним чином, від таких параметрів як: хімічний склад електроліту, температура електроліту, присутність домішок, рН електроліту і способів його циркуляції [33–37].

Процеси, що відбуваються в режимі дифузійної кінетики, дали початок дослідженням технологій електрохімічного одержання порошку міді. Спочатку розглядалися кілька типів електролітів, в основному, ціаністі, пірофосфатні, фтороборні, аміачні і сульфатні. У першій фазі експерименту використовувалися виключено ціаністі розчини, як найбільш поширені з групи лужних електролітів. З цього типу електролітів можна отримати дуже якісні мідні покриття. Отримання порошків міді при високій щільності струму характеризується нестійкістю розчину при зміні концентрації міді і ціаніду. Однак основною причиною відмови від цього типу електроліту є висока токсичність розчинів і необхідність нейтралізації стоків, пов'язаних з високими витратами. Відмовилися також від пірофосфатних, фтороборатних і аміачних електролітів через невисоку продуктивності і низької якості одержуваного порошку міді.

Значну роль при виборі типу електроліту зіграли екологічні аспекти: забруднення середовища всякого роду домішками і ступінь можливості їх регенерації.

В кінцевому підсумку був прийнятий сульфатний електроліт, який характеризується простим хімічним складом електроліту, великою міцністю і продуктивністю, а також легкою його регенерації і відносно низькою ціною.

Сульфат міді. Основним компонентом сульфатних електролітів є мідний сульфат. У цих розчинах мідь виступає в другому ступені окиснення. Катодну реакцію електролітичного виділення міді з сульфатних розчинів можна виразити рівнянням $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$. Багато авторів, зокрема [12], констатують, що реакція протікає двоступенево:



При цьому остання реакція, як більш повільна, лімітує швидкість процесу.

Сірчана кислота. Вміст сірчаної кислоти в розчині має істотний вплив на процес виділення міді: збільшує провідність розчину, дозволяє використовувати більш високі щільності струму, сприяє створенню дрібнокристалічних структур. При цьому необхідно вра-

ховувати, що зростання концентрації сірчаної кислоти в розчині обмежується у зв'язку зі зменшенням розчинності сульфату міді.

Додаткові речовини. Застосування різного роду добавок обумовлено технологічними завданнями за критерієм якості одержуваного продукту. У разі отримання порошку міді основним призначенням добавок є підвищення катодної продуктивності і забезпечення розмірів частинок, що не перевищують 2–6 мкм. При цьому найістотношою вимогою є отримання частинок міді, які легко відокремлювалися б з катода і в той же час не піддавалися забрудненням від добавок.

Розглядалися різні добавки: від тіосечовини до алкоголю (винний), амідни, клей, желатин і фосфорорганічні сполуки. Всі ці сполуки мають певний негативний вплив на процес електролізу. Основною проблемою є забруднення електроліту, наприклад, в разі застосування желатину на поверхні електроліту утворюється товстий шар піни, яка різко гальмує швидкість процесу. У процесі циркуляції електроліту відбувається змішування утвореної піни з порошком міді, що небажано.

Таким чином, для отримання дрібних частинок міді, що не окиснюються і легко відокремлюються з катода найбільш ефективною добавкою в розчин прийнято з'єднання КК6, що дозволяє отримати високодисперсну мідь з високою хімічною чистотою.

В процесі електрохімічного отримання порошку міді необхідно також застосовувати поверхнево-активні речовини, які протидіють утворенню конгломератів, зменшують поверхневий натяг і запобігають їх седиментації в мастильних засобах. В процесі застосування добавка (присадка) типу КК5. Добавки КК5 і КК6 мають патентну захищеність, тому автори не повідомляють їх хімічного складу.

Розглянемо вплив параметрів процесу.

Щільність струму. Збільшення катодної щільності струму і одночасне зменшення концентрації іонів міді в розчині веде до зростання катодної поляризації. Зростає кількість центрів кристалізації іонів на катоді, і тим самим ступінь дисперсії часток. При високій щільності струму в прикатодному шарі швидше зменшується концентрація іонів Cu_2^+ і збільшується концентрація сірчаної кислоти, що згодом веде до переходу в режим дифузійної кінетики.

Температура. Підвищення температури електроліту змінює в невеликій степені анодну поляризацію і значною мірою катодну поляризацію. Одночасно різкому зменшенню піддається катодний вихід за струмом, тому процес слід вести при низьких температурах.

pH розчину. В сульфатних розчинах для отримання частинок міді рН має істотне значення. При високих значеннях рН настає дестабілізація змісту іонів міді з виділенням в розчині мідного окису, а також зменшення катодного виходу за струмом. Тому процес повинен відбуватися при знижених рН.

Таким чином, рекомендований наступний тип електроліту і параметри процесу електрохімічного отримання частинок міді. Прийнято сульфатний електроліт наступного складу: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; H_2SO_4 . Для отримання електролітів застосовувалися реактиви, двічі розчинені в дистильованій воді. Дослідження велися в умовах природної і вимушеної конвекції. Для отримання частинок міді малих розмірів, які легко обсапаються з катода, хімічно чистих і не створюють конгломератів, до складу електроліту входили спеціальні поверхнево – активні речовини КК5 та КК6.

Дослідження впливу катодної щільності струму і впливу концентрації іонів міді і сірчаної кислоти в електроліті проводилися для визначення режимів, при яких отримували частки міді розміром до 2 мкм. Важливим також було питання самостійного осипання частинок на дно електролітичної ванни. Встановлено, що з підвищенням щільності струму процес осипання частинок був більш вільним. Допоміжним елементом в цих умовах було застосування вимушеної конвекції, тобто циркуляції електроліту.

Під час досліджень, що визначають вплив змісту окремих компонентів електроліту і параметрів процесу на склад і якість одержуваних часток міді, піддавався постійному контролю електроліт за вмістом основних компонентів і параметрів процесу. Проводився також стандартний якісний і кількісний аналіз одержуваного порошку міді. Найбільш достовірним тестом за якістю одержуваного порошку міді, що підтверджує теоретичні і експериментальні дослідження, був мікроскопічний аналіз. Процес мікроскопічного аналізу хімічних сполук був заснований на визначенні часток міді з визначенням форми, розмірів і кількості найбільш дрібних частинок.

Мікроаналіз проводився на апаратурі високого класу точності: електронний мікроскоп С2460Н фірми Хітачі з низьким вакуумом (Японія) і детектор Ендс фірми Норна (США) з вікном Норвар з кристалом Сілі (133 eV). Ця апаратура дозволила отримати дані високої якості, елімінуючи при цьому вплив третіх елементів (наприклад, фону мікроскопічного столика). Проведений мікроскопічний аналіз показав, що всі частинки міді, одержувані електро-

хімічним методом з водних розчинів, мають дендритну форму. Розроблений склад електроліту і параметри процесу дозволили отримати дендритну форму кристалізаційного скелета, на якому осідали дрібні кульки, легко пов'язані з основою цього дендрита. Форма такого кристалізаційного скелета показана на рис. 1.2, *а*. При низькій катодній щільності струму форма частинок є більш крупнозернистою (рис. 1.2, *б*). Частинки сильніше прилягають до дендритного скелету, а їх осипання більш ускладнене. Зовнішні розміри частинок в межі низької катодної щільності струму виходили в межах від 5 до 15 мкм.

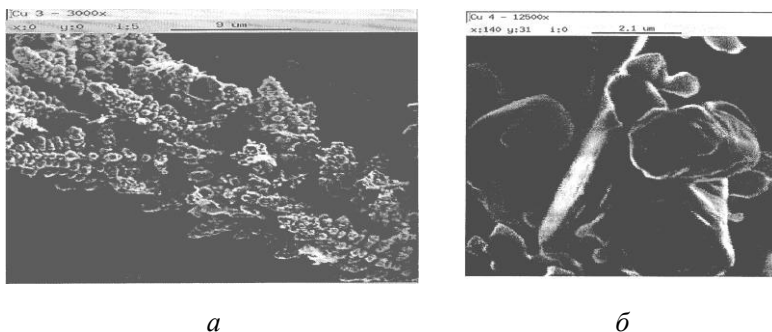


Рис. 1.2. Мікрофотографія порошку міді, отриманого електрохімічним методом:
***а*) дендритна кристалізаційна структура;**
***б*) за низької катодної щільності струму**

Аналіз хімічного складу порошку, одержуваного в діапазоні низької катодної щільності струму, показує присутність невеликої кількості кисню, що вказує на присутність в порошку окису міді. На рис. 1.3 представлений спектр рентгенівського випромінювання для зразка з цього діапазону щільності струму з чітко видимими характерними піками для кисню.

Аналогічний ефект помічений при невеликих змістах сірчаної кислоти в електроліті. За високої катодної щільності струму ситуація змінюється діаметрально. Частинки стають більш дрібнозернисті, легко обсіпаються на дно електролітичної ванни (див. рис. 1.4, *а*). При цьому утворюються невеликі, сферичної форми кульки в мінімальному ступені пов'язані з основою дендритного скелета (див. рис. 1.4, *б*).

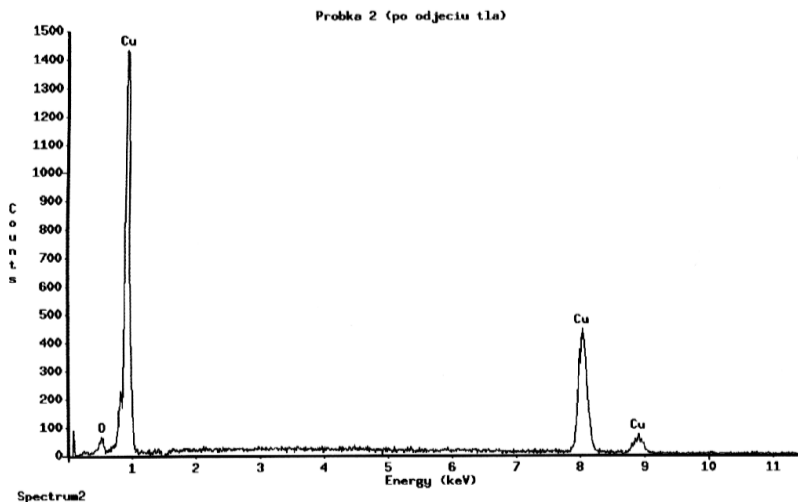
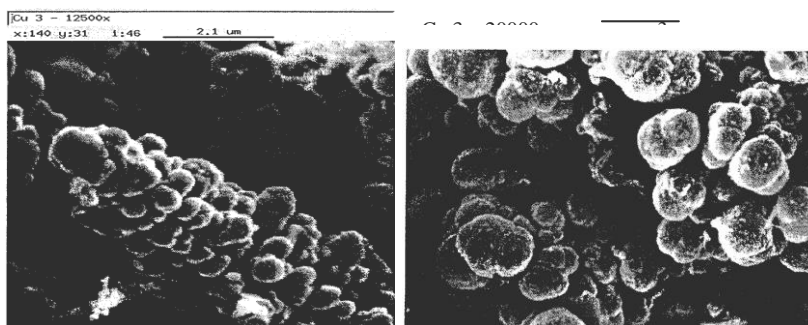


Рис. 1.3. Спектр рентгенівського випромінювання для порошку міді при низькій катодній щільності струму



a

б

Рис. 1.4. Мікрофотографія порошку міді, отриманого електрохімічним методом:
a) при високій щільності струму;
б) за високої щільності струму (велике збільшення)

Зовнішні розміри частинок міді, отримані в межі високої щільності струму, змінюються в межах від 0,5 мкм до 2,0 мкм.

Аналіз хімічного складу порошку, одержуваного в цих технологічних умовах, показує присутність чистої міді (рис. 1.5).

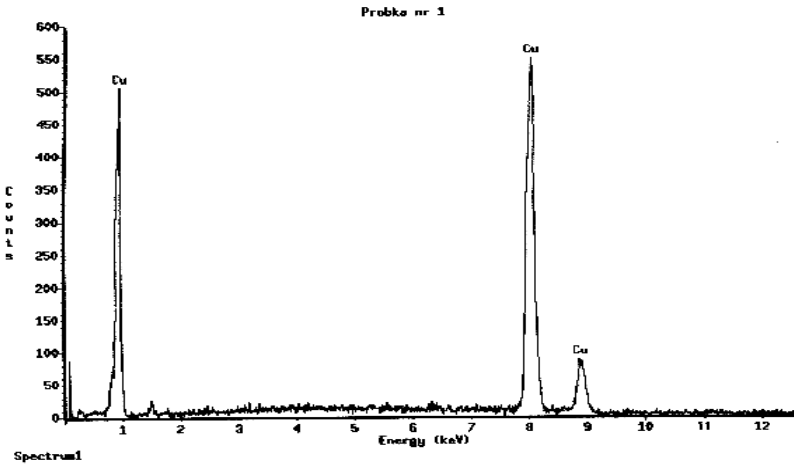


Рис. 1.5. Спектр рентгенівського випромінювання для порошку міді при високій щільності катодного струму

Результати досліджень щодо отримання частинок міді електрохімічним способом підтверджують теоретичні передумови, засновані на аналізі літературних даних. Показано, що здійснення технологічного процесу в водних розчинах при високій катодній щільності струму, низькій температурі і в умовах примусової конвекції дозволяють отримати сферичної форми частинки міді з високою хімічною чистотою, розмірами 0,5–2,0 мкм, що легко обсіпаються з поверхні катода.

Експериментальні дослідження підтверджують, що метод електрохімічного отримання порошку міді з водних розчинів досить успішний, що не забруднює середовища та ефективний за якістю одержуваного продукту. Недоліком цієї технології є високі ціни хімічних реактивів і електричної енергії, що компенсуються, з іншого боку, низькими витратами на контрольно-вимірювальне устаткування.

1.4. Моделювання зношування змащених пар тертя при використанні мідного порошку

Випробування на знос проводились за схемою «циліндр–площина» на спеціальній установці при наступних умовах: ролик $d = 35$ мм; $l = 9$ мм; сталь HRC 62; плоский зразок HRC 55; швид-

кість ковзання 0,4 м/с; навантаження $N = 60$ кг; масла SAE 10/95 и SAE 30/95 як з добавками порошку міді, так і без них.

Фактичні результати випробувань наведені в таблиці 1.1 та на рис. 1.6 та 1.7.

Таблиця 1.1

Результати випробувань на знос

Шлях тертя, м							
100		300		600		1000	
$\Delta F, \text{ì êì}^2$, МКМ ²	$a, \text{ì ì}$ ММ	$\Delta F, \text{ì êì}^2$ МКМ ²	$a, \text{ì ì}$ ММ	$\Delta F, \text{ì êì}^2$ МКМ ²	$a, \text{ì ì}$ ММ	$\Delta F, \text{ì êì}^2$ МКМ ²	$a, \text{ì ì}$ ММ
Масло SAE 10/95 б/д							
781	0,3	1447	0,37	4385	0,535	8666	0,67
Масло SAE 10/95 + Cu							
1920	0,406	2825	0,47	3912	0,59	8398	0,665
Масло SAE 30/95 б/д							
561	0,27	1914	0,41	5155	0,565	7517	0,69
Масло SAE 30/95 + Cu							
982	0,33	2722	0,46	4268	0,53	7161	0,63

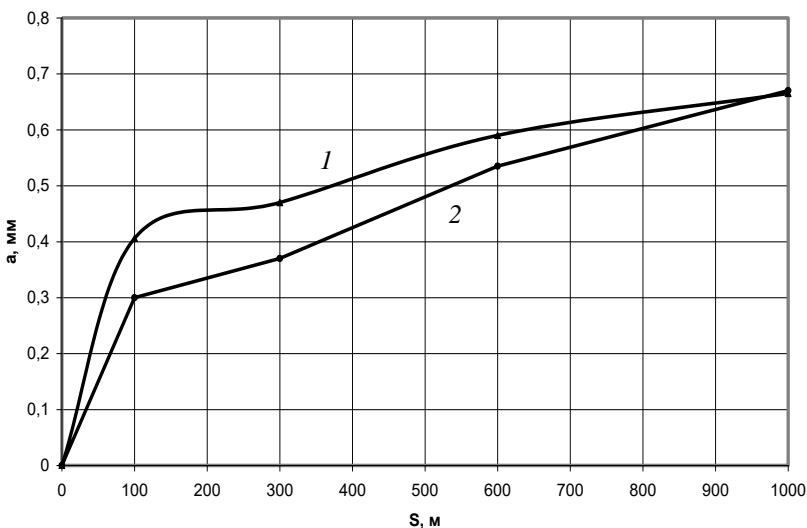


Рис. 1.6. Залежність $a(s)$:

1 – SAE 10/95 без добавки; 2 – SAE 10/95 з добавкою порошку міді

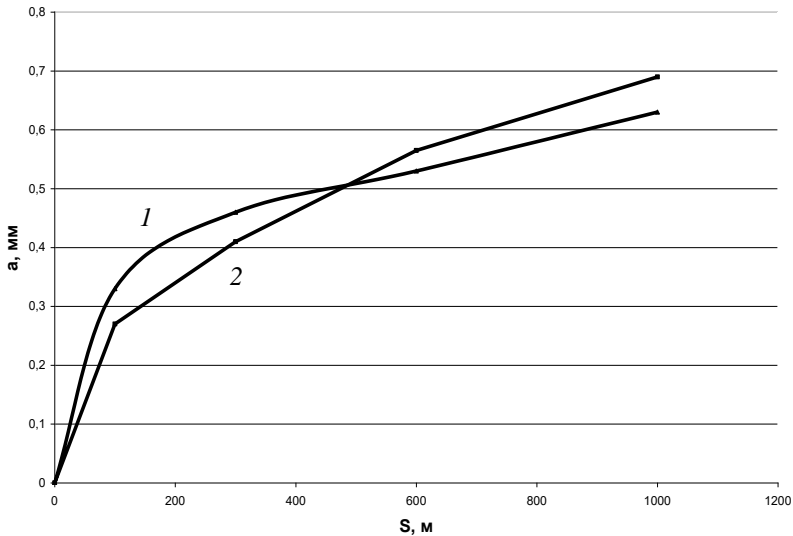


Рис. 1.7. Залежність $a(s)$:

1 – SAE 30/95 без добавки; 2 – SAE 30/95 з добавкою порошку міді

У таблиці 1.1 ΔF , мкм^2 – площа поперечного перерізу видаленої частини лунки зносу; a , мм – напівширина лунки.

Величина a визначалась через ΔF з наближених співвідношень як площа трикутного перерізу:

$$\Delta F = ah, \quad (1.1)$$

де

$$h = \frac{a^2}{2R}. \quad (1.2)$$

З формули (1.1), з урахуванням (1.2), маємо:

$$a = \frac{\Delta F}{h \cdot l} = \frac{\Delta F \cdot 2R}{a^2}, \quad (1.3)$$

звідки:

$$a = (d\Delta F)^{1/3}, \quad (1.4)$$

де $d = 2R$ – діаметр ролика (при $\Delta F = 781 \text{ мкм}^2 = 781 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^2$, $\Delta F = 781 \text{ мкм}^2 = 781 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^2$, $a = (781 \cdot 10^{-6} \cdot 35) = 0,301 \text{ мм}$).

Результати розрахунку півширини площадки контакту наведені в таблиці 1.1.

Розглянемо методика визначення параметрів моделі зношування. Теоретичні основи методів випробувань на знос з визначенням параметрів моделей зношування розроблені в [39], практичні процедури застосування методів викладені в [40–42], де коротко викладена сутність цих методів з метою їх практичного застосування до завдань випробувань пар тертя за схемою «циліндр–площина».

Постановка завдання складається з трьох рівнів:

1) рівняння моделі зношування:

$$\frac{dU_w}{ds} = k_w \cdot \sigma^m; \quad (1.5)$$

2) рівняння рівноваги за середніми значеннями:

$$\sigma = \frac{Q}{2a \cdot b}; \quad (1.6)$$

3) умова суцільності в контактї:

$$u_w = \frac{a^2}{2R}. \quad (1.7)$$

Задача полягає у визначенні параметрів k_w , m при заданій залежності $a(s)$ півширини площадки від шляху тертя s :

$$a = a(s). \quad (1.8)$$

Підставляючи вираз (1.7) у формулу (1.5) та інтегруючи, отримаємо:

$$u_w = k_w \int \left(\frac{Q}{2a \cdot b} \right)^m ds \quad (1.9)$$

або з урахуванням (1.2):

$$\frac{a^2}{2R \cdot k_w} = \left(\frac{Q}{2b} \right)^m \int \frac{ds}{a^m}. \quad (1.10)$$

Експериментальну залежність $a(s)$ представимо у вигляді степеневї апроксимації:

$$a(s) = c \cdot s^\beta, \quad (1.11)$$

де c, β – можуть визначатися за експериментальними даними за допомогою методів найменших квадратів, або приблизно по двох точках:

$$(a_1; s_1); (a_2; s_2), \quad (1.12)$$

$$\beta = \frac{\lg(a_1 / a_2)}{\lg(s_1 / s_2)}, \quad (1.13)$$

$$c = \frac{a_1}{s_1^\beta}. \quad (1.14)$$

Далі, підставляючи формулу (1.2) у вираз (1.10) та інтегруючи, одержуємо рівняння:

$$\frac{c^2 \cdot s^{2\beta}}{2R \cdot k_w} = \left(\frac{Q}{2b}\right)^m \int \frac{ds}{c^m \cdot s^{m\beta}}, \quad (1.15)$$

або

$$\frac{c^{2+m} (1 - m \cdot \beta)}{2R \cdot k_w (Q / 2b)^m} s^{2\beta} = s^{1-m\beta}. \quad (1.16)$$

З умови здійсненності рівнянні (1.16) при будь-яких значеннях шляху тертя s слідує рішення для величини m :

$$2\beta = 1 - m\beta, \quad (1.17)$$

$$m = \frac{1 - 2\beta}{\beta}. \quad (1.18)$$

З урахуванням цього результату з формули (1.15) слідує:

$$k_w = \frac{c^{2+m} \cdot \beta}{R(Q / 2b)^m}. \quad (1.19)$$

Розглянемо порядок проведення випробувань і визначення параметрів. Методика визначення параметрів складається з таких етапів:

1. Проводять випробування на знос за схемою «циліндр–площина». Вимірюють розміри проекції площадки контакту: l –

довжина по твірній; a – півширина площадки контакту в напрямі ковзання.

2. Результати вимірювання заносять до таблиці і наносять на графіки. У разі розкиду точок графічні залежності спрямляють візуально або методом найменших квадратів (МНК).

3. На графіках залежностей вибирають дві характерні точки типу (1.12), а далі за формулами (1.13) і (1.14) визначають параметри β , c апроксимуючої кривої.

4. Параметри m , k_w моделі зношування визначають за формулами (1.18) та (1.19).

Приклад визначення параметрів моделі зношування

Як приклад, візьмемо дані, отримані при випробуваннях за схемою «циліндр–площина» для змащення SAE 10/95 без мідного порошку.

За спрямленою кривою в якості базових вибираємо дві точки:

$$a_1 = 0,28 \text{ мм}; s_1 = 100 \text{ м} = 1 \cdot 10^5 \text{ мм};$$

$$a_2 = 0,62 \text{ мм}; s_2 = 1000 \text{ м} = 1 \cdot 10^6 \text{ мм}.$$

Визначаємо параметри апроксимуючої кривої за формулами (1.13) та (1.14):

$$\beta = \frac{\lg a_1 / a_2}{\lg s_1 / s_2} = \frac{\lg(0,28 / 0,62)}{\lg 10^5 / 10^6} = 0,345,$$

$$c = \frac{0,28}{10^5} = 0,0053 \cdot 10^{1-m}.$$

Параметри m , k_w визначаємо за формулами (1.18) та (1.19):

$$m = \frac{1-2\beta}{\beta} = \frac{1-2 \cdot 0,345}{0,345} = 0,9,$$

$$k_w = \frac{c^{2+m}\beta}{R(Q/2b)^m} = \frac{(0,0053)^{2,9} \cdot 0,345}{17,5(60/18)^{0,9}},$$

$$k_w = 0,168 \cdot 10^{-8} (\hat{i} / \hat{a})^m \text{ (мм}^2/\text{кг)}^m.$$

Результати визначення параметрів моделей зношування для різних варіантів мастила наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Результати визначення параметрів при різних умовах

Вид мащення	a_1 / σ_1 , a_2 / σ_2 , мм ² /кг	s_1, s_2 , мм	β	\tilde{n}	m	k_w , (мм ² /кг) ^m
1. SAE 30/90 б/д	0,28	$1 \cdot 10^5$	0,345	0,0053	0,9	$0,168 \cdot 10^{-8}$
	0,62	$1 \cdot 10^6$				
2. SAE 30/90 + Cu	0,40	$1 \cdot 10^5$	0,2	0,04	3,0	$3,16 \cdot 10^{-11}$
	0,63	$1 \cdot 10^6$				
3. SAE 30/90 б/д	0,27	$1 \cdot 10^5$	0,382	0,0032	0,62	$0,3 \cdot 10^{-8}$
	0,65	$1 \cdot 10^6$				
4. SAE 30/90 + Cu	0,34	$1 \cdot 10^5$	0,27	0,015	1,7	$3,56 \cdot 10^{-10}$
	0,63	$1 \cdot 10^6$				

У цьому випадку визначають середні значення контактного тиску, при $Q = 60$ кг, $l = 9$ мм:

$$\sigma = \frac{Q}{2a \cdot l} = \frac{60}{2 \cdot a \cdot 9} = \frac{3,333}{a}.$$

Наприклад, при $a = 0,62$ і 1 мм $\sigma = \frac{3,333}{0,62} = 5,38 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$.

За допомогою отриманих результатів випробувань виконаємо аналіз впливу добавок порошку міді до різних змащень на тертя і знос. Наявність моделі і її параметрів дозволяють прогнозувати знос при змащуванні за різних умов експлуатації за навантаженням і часом.

Виконаємо порівняння зносу різних варіантів умов навантаження, мастила та шляхи тертя, наведених в таблиці 1.2. Порівняємо інтенсивність зносу при мастилi SAE 10/95 з добавкою порошку Cu і без добавки по залежності $I = \frac{dU}{ds} k_w \cdot \sigma^m$.

Прийmemo для порівняння $\sigma = 50 \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$, тоді:

$$\frac{I(+\text{Cu})_2}{I(\dot{a}/\ddot{a})_1} = \frac{k_{w_2}}{k_{w_1}} \cdot \frac{\sigma^{m_2}}{\sigma^{m_1}} = \frac{3,16 \cdot 10^{-11} \cdot 50^3}{0,168 \cdot 10^{-8} \cdot 50^9} = 0,55.$$

Аналогічним чином можна порівняти інтенсивність зношування для змащення SAE 30/95 з добавкою і без добавки Cu:

$$\frac{I(+Cu)_4}{I(\acute{a} / \grave{a})_3} = \frac{k_{w4}}{k_{w3}} \cdot \frac{\sigma^{m4}}{\sigma^{m3}} = \frac{3,56 \cdot 10^{-10} \cdot 50^{1,7}}{0,3 \cdot 10^{-8} \cdot 50^{0,62}} = 0,67.$$

Таким чином, в заданих умовах порівняння зносу за прийнятою методикою показує, що застосування добавок з порошку міді у випадку використання масла SAE 10/95 знижує інтенсивність зносу в 1,82 рази, а у випадку масла SAE 30/95 – в 1,49 рази.

Вплив частинок міді в мастилі на знос сполучень можна оцінити наступним чином.

1. Розроблено методику розрахунково-експериментальної оцінки зносу пар тертя при випробуваннях за схемою «циліндр–площина». Методика заснована на рішенні зворотної контактної задачі для циліндра і площини при наявності зносу.

2. Проведено випробування на знос з визначенням параметрів моделей зношування при змащеннях SAE 10/95 і SAE 30/95 без добавок і з добавками 0,3 % за вагою порошку міді з частинками розміром 2–3 мкм.

3. Обробка результатів випробувань за запропонованою методикою показала, що добавки порошку міді в мастило SAE 10/95 знижує інтенсивність зносу в 1,82 рази, а в мастило SAE 30/95 – у 1,49 рази.

1.5. Аналіз впливу присадок в мастильні матеріали на процеси утворення шарів у зоні тертя

Контакт металу з навколишнім середовищем веде до адсорбції атомів і молекул середовища на поверхні металу. Поверхневий шар металевої деталі завжди несе на собі складну систему адсорбційних шарів. Над ювенільній поверхні металу зазвичай знаходяться шари його окиснів, склад, будова і властивості яких відрізняються від самого металу. Такі оксидні плівки міцно пов'язані з металом, мають невелику товщину і дуже швидко утворюються на повітрі. У технічній літературі є відомості про те, що оксидна плівка товщиною близько 15×10^{-10} м виникає на металевій поверхні через 0,05 с, а через 300 с після технологічної обробки вона має товщину близько 100×10^{-10} м. Таку поверхню

металевої деталі отримують в результаті звичайних методів її очищення, а утворені оксидні плівки значно впливають на тертя і зношування рухомих сполучень.

Адсорбційні плівки формуються на поверхні металу під дією сил Ван-дер-Ваальса, в результаті взаємодії полярних атомних груп з мастильного матеріалу з активними центрами твердої поверхні. В результаті такої взаємодії на поверхні металу формується первинний шар молекул, на якому під дією сил адсорбції нарощуються нові шари.

Якщо в змащувальному матеріалі містяться полярні групи (карбоксыльна, гідрокарбоксыльна, карбонільна тощо), то на поверхні тертя можуть формуватися адсорбційні плівки, максимальна товщина яких 0,05–0,1 μm . Однак, такі плівки не можуть нівелювати шорсткість поверхневого шару рухливих сполучень, висота яких, як правило, значно більше. У зв'язку з цим, адсорбційні шари, що утворилися на поверхні металу з мастильного матеріалу, відтворюють шорсткість поверхневого шару деталей. Властивості адсорбційного шару значно відрізняються від властивостей мастильного матеріалу, що становить об'ємний шар. Молекули, що входять до складу граничного мастильного шару, утворюють на металі міцний і гнучкий ворс, який бере на себе контактне навантаження, а також має низький опір до дії дотичних напружень. Орієнтація полярних компонентів мастильного матеріалу щодо поверхні металу відбувається в часі і поширюється на значні відстані. Товщина граничного шару залежить від навантажувально-швидкісного фактора, а також від фізико-хімічних властивостей мастильного матеріалу, і може становити 0,5–0,8 μm . Сформовані адсорбційні шари можуть витримувати великі нормальні навантаження, однак, зі збільшенням температури їх орієнтація порушується. Фактори, що визначають розвиток процесів при зовнішньому терті, можуть бути розділені на наступні групи: зовнішньої механічної дії, середовище, матеріали, їх структура і властивості. Аналіз причин, що викликають основні процеси на поверхнях тертя рухливих сполучень, а також факторів, що впливають на їх розвиток в процесі взаємодії тріади тертя, вказує на прямий зв'язок чинників зовнішніх механічних впливів з процесом пластичної деформації поверхневих шарів.

Взаємний контакт деталей відбувається на виступах поверхонь, утворених мікронерівностями. Тут розташовуються зони, з яких складається контурна площа контакту. У контакт першими вступають виступи, що протистоять один одному на протилежних

поверхнях, сума висот яких найбільша. Деформація поверхонь веде до зближення поверхонь, а в міру збільшення навантаження зближення поверхонь збільшується і в контакт вступають виступи з меншою сумою висот. Пластична деформація збільшує фізико-хімічну активність поверхневих шарів, від яких залежать будова і властивості граничних мастильних шарів, а також протікання фізико-хімічних процесів на контакті.

Процеси деформації, адсорбції і хімічні реакції на контакті відбуваються одночасно і чинять один на одного значний вплив. У середовищі повітря на оголених при зношуванні металевих поверхнях утворюються оксидні плівки в результаті дії кисню навколишнього середовища або розташованих в змащувальному матеріалі. Оксидні плівки оберігають поверхневий шар рухливих сполучень від схоплювання і пов'язаного з ним глибинного виривання і є важливим фактором не тільки в умовах тертя при граничному мастиллі, але і при напіввідинному режимі змащування.

Більшу міцність мають оксидні плівки, твердість яких близька до твердості металу, як, наприклад, у міді і сталі. При механічній дії на поверхню таких металів сформована плівка деформується в місці з підшаром, що при високих навантаженнях захищає її від руйнування. Працездатність оксидних плівок залежить також від співвідношення параметрів кристалічної решітки плівки і металу. Чим більше різниця в параметрах, тим менше зв'язку між плівкою і металом. Міцність оксидних плівок знижується зі збільшенням їх товщини. Товсті плівки відрізняються підвищеною крихкістю. Властивості окисних плівок залежать також від мікронерівностей поверхневого шару металу і швидкості окиснення.

Сила тертя в умовах граничного змащення не залежить від в'язкісних властивостей мастильного матеріалу, а визначається структурою молекулярної орієнтованої плівки, а також властивостями хімічно модифікованого поверхневого шару металу. При цьому слід мати на увазі можливість протікання процесів, обумовлених взаємодією активних речовин з поверхнею металу. При високих контактних напруженнях в процесі пластичної деформації металу молекули проникають у мікротріщини і пластифікують поверхню, полегшуючи внутрішнє тертя металів. Зі збільшенням довжини молекули, цей ефект може зменшуватися внаслідок зниження проникаючої здатності молекул. У деяких випадках процес адсорбції поверхнево-активних речовин може переходити в хімічну реакцію з

металом (наприклад, утворення металевих миль з низькомолекулярними жирними кислотами).

Під дією речовин, хімічно активних по відношенню до металу, на поверхнях тертя рухливих сполучень утворюються модифіковані шари, які є продуктами взаємодії хімічно активних речовин з металом. У процесі тертя під дією тепловиділень формування таких шарів полегшується. Товщина модифікованих шарів поверхнього шару металу в десятки разів більше товщини адсорбційних шарів. Дія хімічно активних речовин при терті аналогічна адсорбційному пластифікуванню, так як в результаті хімічної адсорбції на поверхні утворюються органічні солі, а при більш високих температурах – неорганічні сполуки металу, що мають низький опір зрізу.

З метою зниження тертя і підвищення зносостійкості рухливих сполучень машин і устаткування, а також запобігання заїдання в мастильні матеріали вводять присадки.

На сьогодні в якості присадок застосовують такі речовини (в чистому вигляді або в комбінації між собою):

- кисневі з'єднання: тваринні і рослинні жири, жирні кислоти, спирти, ефіри карбонових кислот, продукти окиснення технічних вуглеводнів. Найбільш ефективно знижують тертя і підвищують зносостійкість рухливих сполучень жирні кислоти і ефіри;

- органічні сполуки сірки і галоїдовмісних з'єднань, що в основному, містять хлор;

- сполуки, що мають в своєму складі фосфор, сірку і миш'як, але в основному ефіри і солі фосфорної, фосфористої і фосфорних кислот, які слугують ефективними протизносними присадками;

- азотовмісні сполуки – жирні і ароматичні аміни, продукти нітрування технічних вуглеводнів;

- різного типу з'єднання металів – оксидні і сірчисті з'єднання молібдену, вольфраму, колоїдне залізо тощо;

- сполуки, що містять кілька активних елементів в молекулі і в композиції: сірку і хлор, сірку і фосфор і т.д.

Досвід застосування традиційних сірко-, фосфор, хлорвмісних протизносних і антифрикційних присадок показав, що їх ефективна дія досягається при порівняно високих концентраціях в мастильних матеріалах. Це пов'язано з механізмом дії таких з'єднань, яке засноване на їх розкладанні в зоні тертя і хімічній взаємодії з металом. Плівки, що утворилися на поверхні тертя металу в результаті взаємодії з присадками, що вводяться в мастильні матеріали, виконують таку ж роль, як і оксидні плівки.

Механізм дії присадок розглянутого типу (сірка, фосфор, хлор) складається з трьох процесів:

- 1) адсорбції (або хемосорбції) присадок на поверхнях тертя;
- 2) хімічних перетворень (або розкладання) присадок при високих температурах в місцях контакту;
- 3) хімічного модифікування поверхонь тертя.

У багатьох експериментах була показана висока активність присадок, що містять трихлоретильну групу. На поверхнях тертя рухливих сполучень в різних умовах випробувань утворюється плівка хлоридів заліза товщиною $(15-190) \cdot 10^{-10}$ м, застосування фосфоромісної присадки до мастильних матеріалів забезпечує формування протизносного шару, що містить фосфат заліза товщиною порядку $(70-280) \cdot 10^{-10}$ м. При введенні в мастильний матеріал сірковмісних присадок товщина утворюваних сполук сірки з залізом має величину $(2-4) \cdot 10^{-10}$ м мкм. Створювані плівки при хімічному модифікування поверхневого шару металу ефективно захищають рухомі сполучення від зношування, якщо швидкість їх утворення перевищує інтенсивність їх зношування. При зношуванні металевих пар у мастильних матеріалах з присадками в місцях безпосереднього контакту поверхонь утворюються продукти їх взаємодії, які мають малу міцність на зрушення або ж меншу ніж основний метал температуру плавлення, що забезпечує їх антифрикційні і протизносні властивості.

Використання традиційних середовищ, фосфор, хлоромісних присадок до мастильних матеріалів свідчить про те, що їх ефективна дія досягається при порівняно високих концентраціях. В період експлуатації вузла тертя відбувається безперервнi витривання присадки.

В процесі роботи рухливих сполучень присадка взаємодіє з поверхневим шаром металу, потім в результаті механічної дії плівки вторинних структур видаляються із зони контакту, оголюються «ювенільні» поверхні металу, знову відбувається формування захисних плівок і їх зношування. Таким чином, в даному випадку, а також при утворенні на контактуючих поверхнях оксидних плівок, має місце корозійно-механічне та окисне зношування, які супроводжуються зменшенням геометричних розмірів деталей.

Отже додавання присадок в мастила впливає позитивно на хід трибологічних процесів, що відбуваються в кінематичних вузлах машин і пристроїв. Застосування їх технічно обґрунтоване.

Література до розділу

1. Praca zbiorowa po redakcją Zwierzyckiego W. Wybrane zagadnienia zużywania się materiałów w ślizgowych węzłach maszyn. PWN. – Warszawa, 1990. – 310 s.
2. Гаркунов Д. Н. Избирательный перенос в узлах трения / Д. Н. Гаркунов, И. В. Крагельский, А. А. Поляков – М. : Транспорт, 1969. – 104 с.
3. Цыпцын В. И. Исследование свойств сверхтонких порошков металлов, добавляемых в смазочные масла для реализации эффекта безызносности при трении / В. И. Цыпцын, В. В. Стрельцов // Эффект безызносности и триботехнологии. – М., 1994, № 3–4. – С. 39–48.
4. The Load – carrying properties of diester disulphides / E. S. Forbes, K. G. Allum, E. L. Neustadter, A. J. Reid // Wear 1970. – Vol. 15. – Nr 5.
5. Forbes E. S. The Load – carrying action of organo-sulphur compounds – a review / E. S. Forbes // Wear 1970. – Vol. 15. – Nr 2.
6. Allum K. G. The Load – carrying mechanism of organic sulphur compounds – application of electron probe microanalysis / K. G. Allum, E. S. Forbes // ASLE – Transactions, 1968. – Vol. 11. – Nr 2.
- 7.104 Forbes E. S. The effect of chemical structure on the load – carrying properties of amine phosphates / E. S. Forbes, E. L. Neustadter, N. T. Upsdell // Wear. – 1971. – Vol. 18. – Nr 4.
8. Применение металлоколлоидных смазок (органозолей железа) для приработки деталей автомобильного двигателя // Повышение износостойкости и срока службы машин : сборник / М. Л. Барабаш, М. В. Корогодский, А. С. Краюшкин и др. – Київ, 1960, Т. 2. – С. 249–261.
9. Дякин С. И. Исследования конструкционных и смазочных материалов на трение и изнашивание в тяжело нагруженных шарнирах / С. И. Дякин, Т. П. Филатова, В. В. Титов // Долговечность трущихся деталей машин : сборник. – М. : Машиностроение, 1988, вып. 3. – С. 144–157.
10. Цыпцын В. И. Исследования свойств сверхтонких порошков металлов, добавленных в смазочные масла для реализации эффекта безызносности при трении : тезисы доклада 2-го Междунар. конгресса «Защита-95» / В. И. Цыпцын. – М., 1995. – С. 180.
11. Прокопенко А. К. Избирательный перенос в узлах трения машин бытового назначения / А. К. Прокопенко. – М. : Легпромбыт-издат, 1987, 104 с.
12. Гаркунов Д. Н. Триботехника / Д. Н. Гаркунов. – М. : Машиностроение, 1985. – 424 с.
13. Marczak R. Niskotarciowe pokrycia roboczych powierzchni kinematycznych węzłów maszyn. Projekt badawczy nr 7 707091 02 Komitetu

Badań Naukowych. Wyższa Szkoła Inżynierska w Radomiu / R. Marczak, R. Makowski. – Radom, 1994. – 245 s.

14. Makowski R. Dyspersje miedzi i innych metali w materiałach smarnych inicjujące niskotarciowe pokrycia roboczych powierzchni kinematycznych węzłów maszyn. Projekt badawczy nr 7 T08C 027 08 Komitetu Badań Naukowych. Politechnika Radomska / R. Makowski. – Radom, 1998. – 113 s.

15. Wagner-Kalotka K. Badanie wpływu cząstek miedzi otrzymanych metodą elektrochemiczną na właściwości tribologiczne środków smarowych. Konferencja XXI SZKOŁA TRIBOLOGICZNA / K. Wagner-Kalotka, R. Makowski, A. Kotnarowski. – Łódź, Arturówek 1996 r. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Nr 765. – S. 73–79.

16. Маковски Р. О влиянии реакционной способности масел на формирование металлических поверхностей в процессе приработки / Р. Маковски, Р. Домбровски // Трение и износ. Т. 11/5, 1990.

17. Makowski R. Badania tribologiczne materiałów kompozytowych w zastosowaniu do pomp łożatkowych. Konferencja “BAŁKANTRIB” / R. Makowski, J.A. Andrejew. – Sofia, 1993. – S. 205–207.

18. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil / S. Tarasov, A. Kolubaev, S. Belyaev, M. Lerner, F. Tepper // Wear. 2002. – Vol. 252. – S. 63–69.

19. Investigation of the mending effect and mechanism of copper nano-particles on a tribologically stressed surface / G. Liu, X. Li, B. Qin, D. Xing, Y. Guo, R. Fan // Tribology Letters. 2004, vol. 17, nr 4. – S. 961–966.

20. Данилов А. М. Классификация присадок и добавок к топливам / А. М. Данилов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997, № 6. – С. 11–14.

21. Sułek M. W. Influence of organic complexes of metals on motion resistance and wear / M. W. Sułek, A. Bocho-Janiszewska // Tribologia. – Nr 2/2003. – S. 95–105.

22. Sułek M. W. Przeciwwzartarciowe oddziaływanie smaru litowego z dodatkami organicznych kompleksów metali / M. W. Sułek, A. Bocho-Janiszewska: Inżynieria powierzchni nr 1/2003. – S. 59–64.

23. Kajdas C. Importance of anionic reactive intermediates for lubricant component reactions with friction surfaces / C. Kajdas. – Lubrication Science. – 1994. – Nr 6.

24. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – Л. : Химия, 1985. – 312 с.

25. Liu G., Li X., Lu N., Fan R.: Enhancing AW/EP property of lubricant oil by adding nano Al/Sn particles. Tribology Letters. 2005, Vol. 18, nr 1, s. 8590.

26. Investigation of the mending effect and mechanism of copper nano-particles on a tribologically stressed surface / Liu G., Li X., Qin B.,

Xing D., Guo Y., Fan R. // Tribology Letters. – 2004. – Vol. 17. – Nr 4. – S. 961–966.

27. Hisakado T. The effect of iron particles on the friction and wear mechanisms of ceramics in ethanol / T. Hisakado, K. Saitou, H. Suda // Wear. – 1997. – Vol. 210. – S. 188–194.

28. Study on the structure and tribological properties of surface-modified Cu nanoparticles / Jingfang Zhou, Jianjun Yang, Zhijun Zhang, Weimin Liu, Qunji Xue // Materials Research Bulletin. – 1999. – Vol. 34. – Nr 9. – S. 1361–1367.

29. Григорев А. К. Порошковая металлургия и применение композиционных материалов / А. К. Григорев, В. Р. Грохольский. – Л., 1982.

30. Юрев В. Р. Электролитический способ ролучения частиц и многокомпозиционных порошков / В. Р. Юрев // Порошковая металлургия. – 1982. – № 4.

31. Волков Л. В. Электрохимическая обработка металлов / Л. В. Волков, П. А. Мирзоев // Электроосаждение, 1986.

32. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия / В. В. Скорчеллетти. – Л. : изд-во Химия, 1974.

33. Wagner-Kalotka K.: Elektrolityczne otrzymywanie proszków – stopów pallad-nikiel i pallad-miedz. Praca doktorska. Politechnika Leningradzka, Leningrad, 1987.

34. Libuś Wł., Libuś Z.: Elektrochemia. PWN, Warszawa, 1975.

35. Tomassi W., Jankowska H. Chemia fizyczna. PWN, Warszawa, 1975.

36. Wagner-Kalotka K., Makowski R., Kotnarowski A.: Badanie wpływu cząstek miedzi otrzymywanych metodą elektrochemiczną na właściwości tribologiczne środków smarowych. Konferencja XXI SZKOŁA TRIBOLOGICZNA. Łódź – Arturówek 1996r. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Nr 765. – S. 73–79.

37. Koryta J. i inni: Elektrochemia. PWN, Warszawa, 1980.

38. Кузьменко А. Г. Глобальный и локальный коэффициенты трения и объяснение их зависимости от давления / А. Г. Кузьменко // Проблемы трибологии. – 2008. – № 2. – С. 69–97.

39. Кузьменко А. Г. Прикладная теория методов испытаний на износ / А. Г. Кузьменко. – Хмельницький : ХНУ, 2008. – 579 с.

40. Кузьменко А. Г. Методи розрахунків і випробувань на зношування та надійність / А. Г. Кузьменко. – Хмельницький, 2002. – 151 с.

41. Makowski R. Ocena wpływu cząstek metali wchodzących w skład środka smarowego na stan warstwy wierzchniej. Tribologia, 4/2001 (178), s. 669–677.

42. Двайт Г. В. Таблица интегралов и другие математические формулы / Г. В. Двайт. – М. : Наука, 1974. – 224 с.

Розділ 2.
**СТВОРЕННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ
НАНОМОДИФІКОВАНИХ ФТОРОПЛАСТОВИХ
МАТЕРІАЛІВ ТРИБОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

**2.1. Фторопластові матеріали
у технічних трибосистемах машин**

Політетрафторетилен (ПТФЕ) або фторопласт-4 є одним з найбільш поширених матеріалів, що використовуються у відповідальних вузлах тертя [1]. Цей матеріал привертає до себе увагу матеріалознавців і трибологів, перш за все, завдяки найнижчому коефіцієнту тертя з відомих полімерних матеріалів, що дозволяє використовувати його в різних вузлах тертя без мащення. Цінною властивістю матеріалів на основі ПТФЕ є працездатність в широкому діапазоні температур при збереженні низького і стабільного коефіцієнта тертя та забезпеченні плавного ковзання. У підшипників з таких матеріалів відсутні явища схоплювання і заїдання, а коефіцієнт статичного тертя зазвичай нижче кінетичного.

До недоліків ПТФЕ слід віднести такі особливості, як повзучість або холодотекучість, тобто повільне наростання в часі пластичної деформації під дією невеликого навантаження, а також великий коефіцієнт лінійного розширення, що аномально змінюється в широких межах в залежності від температури.

Головним недоліком ПТФЕ, що обмежує застосування його у відповідальних вузлах тертя, є низька зносостійкість. Більшість дослідників пояснюють низьку зносостійкість особливостями структури і фрикційного перенесення ПТФЕ. Морфологія кристалічних областей ПТФЕ різко відрізняється від морфології інших термопластів, оскільки у ПТФЕ відсутня сферолітна структура, що фактично типова для всіх кристалічних полімерів.

Для усунення недоліків ПТФЕ широко використовується модифікація полімеру різними наповнювачами. Модифікація дозволяє істотно понизити знос при збереженні високих антифрик-

ційних властивостей, підвищити фізико-механічні характеристики і розширити області застосування.

Розвиток технології розробки та створення полімерних композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену тривалий час базувався переважно на емпіричних дослідженнях, що обумовлено складністю міжфазових взаємодій у багатокомпонентних полімерних системах композитів. Поєднання теоретичних досліджень структурно-фазових перетворень, що відбуваються під час введення наповнювачів до фторопластової матриці композита, з експериментальними дослідженнями дозволяє сформулювати науково обґрунтований підхід до прогнозування та цілеспрямованого регулювання властивостей фторопластових матеріалів.

Важливим завданням, що визначає техніко-економічну ефективність застосування нових композиційних матеріалів, є прогнозування експлуатаційних властивостей і пов'язане з цим моделювання складу, структури та властивостей полімерних композиційних матеріалів. Сучасна промисловість потребує виробництва нових композиційних матеріалів із високим рівнем експлуатаційних характеристик. Це завдання може бути вирішене створенням розрахунково-аналітичних і експериментально-технологічних засад конструювання і моделювання фторопластових антифрикційних матеріалів на основі цілеспрямованого регулювання їх складових. Тому завдання конструювання фторопластових антифрикційних матеріалів є досить актуальним.

Процес конструювання фторопластових антифрикційних матеріалів можна розділити на два етапи: розрахунково-аналітичний та експериментально-технологічний [2]. Перший етап складається з аналізу заданих умов навантаження і визначення способу конструювання композита з заданими властивостями. Однак різниця в механізмах взаємодії перешкоджає створенню універсальних розрахункових залежностей заснованих на дослідженнях, що моделюють поведінку антифрикційних композиційних матеріалів в умовах напружень із застосуванням варіаційних принципів механіки твердого тіла [3, 4]. Характерною особливістю технології функціональних фторопластових антифрикційних матеріалів є прагнення до забезпечення оптимального рівня взаємодії матричного полімеру і частинок наповнювача, що визначає структуру та характеристики граничних шарів. Ця взаємодія ускладнена внаслідок специфічної будови молекулярного ланцюга політетрафторетилену, що обумовлює виражену хімічну інертність до великої кількості твердофазних

компонентів [5, 6]. Тобто є аспекти, що визначають ймовірність протікання фізико-хімічних процесів формування граничних шарів з оптимальними параметрами адгезійних і міцнісних характеристик. Ці аспекти необхідно враховувати при виборі складу модифікатора, дисперсності частинок і поєднанні компонентів для композитів різного складу.

Тривалий час існувала думка, що введення різних твердих наповнювачів у ПТФЕ, не змінюючи коефіцієнта тертя, суттєво збільшує його зносостійкість і механічні характеристики [7–11]. Але підвищення зносостійкості і механічних характеристик при введенні наповнювачів практично завжди супроводжується збільшенням коефіцієнта тертя і зниженням міцності на розтяг. Це пояснюється тим, що модифікатори не мають комплексного характеру дії в процесі міжмолекулярної взаємодії і формуванні молекулярної структури. Отже необхідні дослідження спрямовані на компенсацію негативного впливу наповнювачів на ПТФЕ. Прикладом таких досліджень є застосування суміші функціональних компонентів за участі наномодифікаторів [12–15], а також розробка композитів з підвищеною адгезією полімеру і наповнювача [16].

Ефективним є і структурне модифікування фізико-механічних властивостей без зміни хімічного складу полімеру і його молекулярної маси в результаті механічної активації, радіаційного опромінення, використання магнітних і електромагнітних полів, ударно-хвильової обробки, тощо [17–21]. Але ці технології модифікування за виключенням механічної активації є досить дорогими.

Хімічне модифікування при взаємодії з полімером хімічних або фізичних агентів і використання речовин, що взаємодіють з основним мономером розглянуті в роботі [22]. Також результати синтезу полімерних матриць різного складу і будови представлені в роботах [23, 24]. Разом з цим, ці технології є довготривалими і мають труднощі з впровадженням у серійне виробництво.

Для цільового модифікування наповнювачів фторопластових матриць широко застосовують природні та синтетичні компоненти різного складу і дисперсності. Вплив модифікаторів на механічні властивості ПТФЕ досить значний. Введення модифікаторів підвищує твердість, міцність на стиснення, модуль пружності ПТФЕ, знижує міцність при згині і ударну в'язкість. Порошкоподібні модифікатори зменшують міцність при розтягуванні ПТФЕ на 0,5–0,7 МПа на кожен об'ємний відсоток наповнювача, ще більше падіння зазнає відносно видовження при розриві.

Опір повзучості модифікованих фторопластів зростає на 200–300 % порівняно з чистим ПТФЕ. Застосовуючи різні модифікатори, можна також в 2–3 рази зменшити коефіцієнт лінійного розширення ПТФЕ залежно від природи і форми частинок наповнювача, причому модифікатори сферичної форми сприяють вирівнюванню теплового розширення в різних напрямках. Проте головною особливістю введення модифікаторів в ПТФЕ є збільшення зносостійкості: залежно від виду та вмісту модифікаторів зносостійкість композицій може зростати до 1000 разів [1, 7]. Такий значний вплив модифікаторів на зносостійкість при порівняно незначній зміні інших властивостей характерний тільки для ПТФЕ і не характерний для інших полімерів.

Серед широкої номенклатури наповнювачів і модифікаторів ПТФЕ особлива роль належить вуглецемісним компонентам – природному графіту і його модифікаціям: термічно розщепленому графіту, технічному вуглецю, коксу, вуглецевим волокнам. Для композитів з підвищеними міцнісними і триботехнічними характеристиками перспективними модифікаторами є вуглецеві волокна (ВВ).

Встановлено, що нанесення на вуглецеві волокна або тканини фторопластового покриття суттєво підвищує їх зносостійкість [25, 26]. Одночасно при цьому збільшується міцність, модуль пружності, термостійкість та хімічна стійкість.

Для підвищення триботехнічних характеристик композиційних матеріалів дисперсний наповнювач повинен мати упорядкований вплив на граничні шари матриці. В результаті формується молекулярна структура з підвищеною стійкістю до передеформування та руйнування.

В цьому аспекті досить ефективними є наповнювачі нанометричної дисперсності, що мають некомпенсований заряд і формують в об'ємі композиту впорядковані «квазікристалічні» ділянки [27, 28]. Ультрадисперсні з'єднання (УДЗ) є перехідним станом конденсуючих речовин. Це макроскопічні ансамблі мікроскопічних частинок з розмірами близько 1–100 нм. Основні фізичні властивості УДЗ істотно відрізняються від властивостей матеріалів в звичайному стані. Системам з компонентами в ультрадисперсному стані властиві унікальні поєднання електричних, магнітних, теплових, механічних, сорбційних, радіопоглинаючих та інших властивостей, що не зустрічаються в масивних кристалах. Поява подібних властивостей пов'язана з розмірними ефектами УДЗ. Ці ефекти реалізуються, коли розмір частинок стає співвимірним з характерним ко-

реляційним масштабом того або іншого фізичного явища (наприклад, розміру домена) або характерною довжиною якого-небудь процесу перенесення (довжина вільного пробігу електронів і інших елементарних частинок).

В якості УДЗ використовують вуглеграфітові наночастинки детонаційного синтезу (УДАГ, УДАВ), фторованої сажі (ФС), фуллеренів (ФЛ), вуглецевих нанотрубок (УН), порошків металів, оксидів [27, 28]. Таким чином, створення розрахунково-аналітичних та експериментальних засад конструювання і моделювання фторопластових антифрикційних матеріалів є необхідним для розробки нових матеріалів триботехнічного призначення.

2.2. Матеріали і методика досліджень властивостей фторопластових композицій

Для досліджень використовували композитні матеріали триботехнічного призначення на основі політетрафторетилену: Ф-4 ПН, зарубіжний аналог Teflon 7 (TCI, USA, ASTM D4895, ISO 12086) та фторопласт-4МБ марки П (Formoplast, Росія) (ДСТУ ГОСТ 30333-2009), зарубіжний аналог Teflon FEP (TCI, USA) з модифікацією вуглецевими волокнами та іншими складовими.

Як наповнювач використовували вуглецеві волокна з тканини марки «Tekarm» (Росія, ТУ 48-20-17-77) і тканини Ural T15 (Росія), отриманих на основі гідратцелюлозної тканини. Для подрібнення волокон та змішування композиції використовували дробарку-млинок МРП-1 (Granat, Росія) з подовими ножами та частотою обертання 7000 об/хв. Середня довжина волокон після подрібнення складала 50–200 мкм.

Для отримання композиції використовувався також дрібнодисперсний ливарний кам'яновугільний кокс марки КЛ-1 та сухий колоїдно-графітовий препарат марки С-1.

Як функціональна добавка використовувався нанопорошок оксиду цирконію ZrO_2 . Оксид цирконію володіє унікальним поєднанням різномірних властивостей: високою міцністю, зносостійкістю, термостійкістю, хімічною стійкістю і стабільністю до випромінювання, в т.ч і до нейтронного потоку, біологічною сумісністю тощо. Це визначає його широке застосування в різних галузях промисловості і дозволяє очікувати незвичайних ефектів у властивостях матеріалів на його основі при переході до наноструктурного стану.

В області оксидної кераміки зменшення розмірів частинок вихідного порошку від мікро- до нанометрів дозволяє не тільки збільшити густину і покращити механічні характеристики керамічних матеріалів, але й суттєво змінити їх фізичні властивості. Останнє обумовлено тим, що при переході від макро- і мікро- до нанометрового діапазону твердих тіл (менше 100 нм або 0,1 мкм) властивості речовин суттєво змінюються.

Аналіз науково-технічної інформації з проблеми отримання оксидних нанопорошків [29] показує, що ця проблема в світовій практиці розв'язується різноманітними технологічними методами (роздільно і в комбінаціях). Найбільш поширеними з них є метод осадження з розчинів солей, гідротермальний метод, розпилювальний піроліз, золь-гель процес з використанням алкоксидів, аерозольний метод, метод отримання порошків при обробці вихідних матеріалів в смолоскипі полум'я, плазмохімічний метод, лазерний синтез, хімічні газофазні методи конденсації, механічні методи та ін.

Особливо ефективний метод хімічного осадження. Основні його переваги перед іншими – низька собівартість продукції і можливість отримання порошків заданого складу в промислових масштабах. Однак разом з перевагами цей метод має і суттєвий недолік, а саме: порошки, що отримуються таким способом, мають високий ступінь агрегації та агломерації продуктів осадження і термообробки осадів, також широкий спектр розмірів як первинних частинок, так і агломерованих. Іншими словами, цей метод, в його класичному варіанті, не дозволяє отримувати неагломеровані порошки з нанорозмірними частинками.

Використаний технологічний процес отримання порошку оксиду цирконію, оснований на методі хімічного осадження, включає три основні стадії [29]:

- отримання гелеподібного осаду гідроксиду цирконію $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ в результаті взаємодії оксинітрату цирконію з водними розчинами аміаку;

- зневоднення осаду і дегідроксилізація (видалення OH-груп) гідроксиду цирконію при нагріві до температур 120–350 °C з перетворенням гідроксиду в аморфний ZrO_2 ;

- кристалізація частинок ZrO_2 при температурі 400–800 °C.

Встановлено, що розмір майбутніх кристалічних частинок ZrO_2 закладається уже в гелеподібному осаді гідроксиду в результаті полімеризації, а також в процесі сушки осаду і дегідроксилізації гідроксиду цирконію. З метою попередження або зниження

ступеня агрегації і агломерації частинок в осаді здавна використовуються поверхнево активні речовини (ПАВ), а також електроліти. Ці речовини при додаванні в розчин реагуючих солей, здатні адсорбуватись на поверхні частинок, що випадають в осад і зменшувати їх взаємодію за рахунок зниження поверхневої енергії частинок або створення на їх поверхні однойменних зарядів. Однак результат використання цих методів не завжди прогнозований, особливо в тих випадках, коли осади піддаються термообробці. Більш радикальним способом попередження агрегації частинок і виникнення жорстких агломератів є застосування імпульсно-хвильових дій: СВЧ нагріву і імпульсно-магнітних пульсацій (ІМП) в процесі сушки і термообробки осадів гідроксиду а також їх ультразвукової обробки [29].

Нанокерамічні матеріали на основі ZrO_2 мають унікальний комплекс фізико-механічних властивостей:

- на відміну від існуючих аналогів, внаслідок особливої технології синтезу, кераміка має одночасно високі значення міцності, в'язкості руйнування і зносостійкості;

- високі експлуатаційні властивості в умовах дії високих температур (понад $1600\text{ }^\circ\text{C}$) і корозійно-активних середовищ без значної деградації механічних властивостей.

Завдяки своїм таким неповторним властивостям як висока зносостійкість, неймовірно гладка поверхня і практично відсутність негативної взаємодії наприклад з дротом та кабелем, найнижча з усіх відомих керамічних матеріалів теплопровідність – оксид цирконію знаходить застосування в багатьох галузях техніки.

Завдяки мінімальній взаємодії з металами оксид цирконію відмінно підходить для пари ковзання, завдяки високим трибологічним характеристикам, особливо при високих температурах. Все це свідчить, що матеріали на основі оксиду цирконію є одними з кращих матеріалів технічної та інженерної кераміки.

Нанопорошки ZrO_2 аналізувались методами рентгенівської дифракції (РСА) на рентгенівському дифрактометрі Dron-3 (IC Bourevestnik, Росія) в $Cu\text{-}K\alpha$ випромінюванні для визначення розмірів кристалітів та кількісного фазового аналізу. Розміри частинок порошоків оцінювали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ, JEM 200, Jeol, Japan). За даними РСА та ТЕМ розміри частинок були 18 ± 2 нм. Структуру ПТФЕ-композиту, модифікованого нанопорошком оксиду цирконію вивчали на електронному

мікроскопі СЭМ-JSM 6490 LV, Jeol (Japan), а локальний хімічний аналіз з допомогою установки EDS-Inca oxford (Germany) [29]. При наповненні композиції для фторопластового покриття використовували колоїдно-графітовий препарат С-1 (ТУ 113–08–48–63–90) (ТОВ Укрспецмасла), оксид хрому пігментний ОХП-1 (Infrahim, Росія), дифенілсиландіол (ТУ 6-02-623-76) і ламінарну сполуку графіту, яка інтеркальована $FeCl_3$.

Методика дослідження композиційних матеріалів містила визначення міцності на розтяг та інтенсивності зношування композиційних матеріалів. Внаслідок хімічної інертності макромолекул ПТФЕ на межі розділу з наповнювачем не утворюється хімічних зв'язків. А в результаті низької поверхневої енергії і високої в'язкості не забезпечується якісне змочування розплавом поверхні наповнювача. В результаті міжфазний шар не здатний до передачі навантаження і при дослідженнях на розтяг композитів армуючий наповнювач не сприяє підвищенню опору розриву зразка. Тому значення межі міцності під час розтягу є показником якості наповненого ПТФЕ. На відміну від інших полімерів його наповнення будь-яким компонентом при застосуванні традиційних технологій приводить до зниження межі міцності під час розтягу композиту.

Перед дослідженнями на розтяг по три зразки кожного матеріалу кондиціонували не менше 16 годин при температурі $(23 \pm 2)^\circ C$ і відносній вологості $(50 \pm 5)\%$. Висоту, ширину, діаметр зразка вимірювали з похибкою не більше 0,01 міліметра і не менше ніж в чотирьох місцях. За мінімальними значеннями вираховували поперечний переріз зразка. Його встановлювали між опорними площадками так, щоб вертикальна вісь зразка збігалась з напрямком дії навантаження.

Для механічних випробувань на одноосовий розтяг застосовують плоскі, трубчасті і кільцеві зразки. Недоліком плоских зразків є труднощі надійного кріплення в захватах випробувальних машин. За невеликої довжини і ширини зразка важко позбутися його проковзування або роздавлювання в захватах. Для часткової ліквідації цих недоліків до смуги приклеюють або приварюють накладки з матеріалу, що має більшу пластичність і меншу жорсткість, ніж досліджуваний композиційний матеріал. Наприклад, на карбопластики рекомендується наклеювати накладки з дерев'яного шпону. Результати, що отримані при осьовому розтягу плоских і трубчастих зразків, часто не збігаються. Причиною цього є відмінність в технології отримання і в схемах напруженого стану зраз-

ків. В трубчастих зразках відбувається концентрація напружень поблизу захватів, розподіл напружень по довжині трубчастого зразка відрізняється від такого ж в плоскому, тому результати досліджень плоских і трубчастих зразків неможливо порівнювати між собою.

Специфічні особливості антифрикційних карбопластиків: ступінь натягу волокон, їх викривлення, наявність внутрішніх напружень враховуються за допомогою досліджень кільцевих зразків.

При випробуваннях на розтяг встановлювали зразок між площадками розривної машини МР-05-1 (ТОВ ASMA, Україна) і розтягували зі швидкістю 15 мм/хв. Для механічних випробувань на одноосьовий розтяг застосовували кільцеві зразки. Дослідження міцності на розтяг антифрикційних карбопластиків виконували за ISO R527 (ASTM D638).

Межу міцності на розтяг σ_s визначали за формулою:

$$\sigma_s = \frac{P}{2h(R-r)}, \quad (2.1)$$

де P – розривне зусилля, Н; h – висота зразка, мм; R – зовнішній радіус, мм; r – внутрішній радіус, мм.

Границя міцності на розтяг, визначена за формулою (2.1), не є істиною характеристикою композиційного матеріалу, оскільки поблизу місць роз'єднання напівдисків в результаті зміни кривизни кільця відбуваються деформації розтягу та згину, причому їх співвідношення залежить від відношення товщини стінки кільця до його діаметра. Чим більше це співвідношення і чим сильніше виявлена анізотропія композиційного матеріалу, тим сильніше проявляється вплив згину. Тому випробування з кільцевими зразками слід виконувати тільки як порівняльні.

Зразки матеріалів для дослідження отримували за технологією холодного пресування композицій (тиск пресування $P_n = 60$ МПа) з наступною вільною термообробкою таблетованих заготовок на повітрі при температурі 365 ± 5 °С зі швидкістю нагріву–охолодження 30 °С/год.

Дослідження зношування композитів проводились на модифікованій машині тертя при ковзанні досліджуваних зразків по металевих контртілах [16]. Робоча частина машини тертя складалася з шпинделя, на кінці якого була закручена головка з запресованою верхньою кулею. Остання з трьома нижніми кулями, що вільно перекочувались у чашці, складала чотирикульову піраміду. Наяв-

ність верхньої кульової опори (чотирикульової піраміди) та нижньої підшипникової системи, яка складалась з двох підшипників кочення (дворядного кульового радіально-упорного та упорного), дозволили відцентрувати систему контакту та зменшити час припрацювання і виконати вимірювання зносу без розбирання головки із дослідними зразками. Зразки закріплювали у знімальній головці. Вимірювання лінійних розмірів проводили у восьми точках разом з головкою після її охолодження не менше 0,5 год на вертикальному оптиметрі (точність вимірювання 0,001 мм). Випробування проводились за схемою контакту «сфера–площина».

За результатами випробувань розраховували інтенсивність об'ємного зношування для шляху тертя $\Delta S_1 = 0 \dots 3$ км і $\Delta S_2 = 3 \dots 23$ км:

$$I_1 = \frac{\Delta V_{1i}}{N_i \cdot \Delta S_1}, \quad (2.2)$$

$$I_2 = \frac{\Delta V_{2s}}{N_s \cdot \Delta S_2}, \quad (2.3)$$

де ΔV_{1i} – зміна об'єму i -го зразка на проміжку шляху тертя від 0 до 3 км (нелінійна залежність зношування від шляху тертя); ΔV_{2i} – зміна об'єму i -го зразка на проміжку шляху тертя від 3 до 23 км (лінійна залежність зношування від шляху тертя).

Знос матеріалів визначали при нормальному навантаженні 100 Н та швидкості ковзання 0,3 м/с. Температуру замірювали на відстані 0,5–1 мм від поверхні контртіла. Випробування виконували без мащення по сталі 30X13 (НВ 4,2 ГПа) після припрацювання (2 км) на шляху тертя 2–18 км.

Вихідна шорсткість зразків $Ra = 0,22 \pm 0,02$ мкм. Циліндричні зразки матеріалів для дослідження мали діаметр 10 мм з кінцевою сферою діаметра 12,7 мм.

2.3. Аналіз умов роботи для підвищення зносостійкості поршневих ущільнюючих елементів компресорів АГНКС

Форсування режимів роботи у багатьох галузях техніки приводить до теплонапруженості вузлів тертя. Вузли тертя стали значальними складовими частинами при експлуатації машин та механізмів і, в першу чергу, компресорів.

Незважаючи на те, що протягом останніх двадцяти років розроблено низку антифрикційних матеріалів на основі полімерів, проблема працездатності вузлів тертя із застосуванням цих матеріалів в компресорах без мащення або при обмеженому мащенні середнього та високого тисків для вологих і сухих газів залишається гострою.

Про техніко-економічне значення застосування антифрикційних полімерних матеріалів нового покоління і підвищення щільності та зносостійкості вузлів тертя без мащення свідчить про те, що створення сучасних компресорів для стискування природного газу і застосування їх в приведе до економії пально-мастильних матеріалів. При цьому економія палива очікується 10–12 млн т на рік з розрахунку економії 10 т бензину на одне авто. Переваги переведення авто на газ наявні: його не розбавляють, він має малу собівартість і не такий обтяжливий для двигуна, як рідке паливо. Крім економії пально-мастильних матеріалів, переведення авто на природний газ дозволяє знизити викиди в атмосферу оксидів вуглецю, азоту та інших шкідливих речовин приблизно на 35–40 %.

Створення та експлуатація компресорів АГНКС потребує застосування ефективних полімерних матеріалів ущільнюючих елементів, які були б спроможні працювати при тиску нагнітання до 25–32 МПа, температурі до 423 К і режимі роботи до 8000–15000 год без мащення.

Україна зробила потужний старт у створенні газозаправних станцій і використанні АГНКС ще понад 20 років тому. Певний період процесу переведення авто на газ був загальмований. Зараз фахівці прогнозують масштабну газифікацію авто, адже природний газ (~ 95 % об. метану) в Україні значно дешевший від бензину. Певною мірою як паливо для авто виявляє зацікавленість і бутан, оскільки переобладнання авто на бутан обходиться дешевше, ніж на природний газ.

Вартість скрапленого газу в Україні не може так стрімко зростати, як це сталося з бензином. Його відпускна ціна регулюється на державному рівні і її зростання є прогнозованим.

Аналіз умов роботи для підвищення зносостійкості та щільності поршневих кілець компресорів АГНКС виконано для компресора 4HR3KN-200/210-5-249WLK.

Компресорна установка 4HR3KN-200/210-5-249WLK розроблена спеціально для застосування на станціях заправки автомобілів природним газом. Об'ємна продуктивність компресора стано-

вить 1070–1740 (+7 %, –5 %) м³/год за нормальних фізичних умов (н.ф.у.); швидкість ковзання – 3,28 м/с; стиск газу – від 0,3–0,5 МПа до 1,2–1,8 МПа на ступені I, від 1,2–1,8 МПа до 3,4–5,1 МПа – на ступені II, від 3,4–5,1 МПа до 9,6–14,5 МПа – на ступені III та від 9,6–14,5 МПа до 24,4 МПа – на ступені IV; температура на вході змінювалася від $T_{\min} = 258$ до 288 К, на виході $T_{\max} \leq 433$ К (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Тиск у всмоктувальному та нагнітальному патрубках і температура газу за ступенями компресора 4HR3KN-200/210-5-249WLK

Ступінь	Тиск, МПа		Температура, К	
	Всмоктування	Нагнітання	Всмоктування	Нагнітання
I	1,15	3,7	271–278	393
II	3,7	7,2	–	353
III	7,2	13,0	–	348
IV	13,0	23–25	–	373

Охолодження робочої поверхні циліндра здійснюють сумішшю води і антифризу-40 на основі поліалкіленгліколю, яка протікає по внутрішній порожнині циліндра.

Природний газ має такий склад при н.ф.у. (об.%): CH₄ – 95±5 %; C₂H₆ до 4 %; C₃H₈ – до 1,5 %; C₄H₁₀ – до 1,0 %; C_nH_{2n+2} (де $n \geq 5$) – до 0,3 %; CO₂ – до 1 %; N₂ до 5 %; O₂ – до 1 %.

Природний газ може містити при н.ф.у.: до 0,3–0,4 г/м³ водяної пари, механічних домішок (зернистістю менше 5 мкм) до 2,5 мг/м³. Густина газу 0,72–0,81 кг/м³ при н.ф.у., питома газова стала 0,46–0,52 кДж/(кг·К), питома теплоємність 1,56–1,66 кДж/(кг·К).

Щільність та довговічність поршневих кілець компресорної установки значною мірою обумовлюють успішну роботу компресора [30]. В змащувальних компресорах мастильна плівка значно підвищує щільність кільця, тому при добре підігнаних кільцях основні втрати щільності відбуваються крізь зазор в замкові кільця. В компресорах без мащення підгонка кільця, вибір його конструкції і експандера, що забезпечують найкраще та рівномірне прилягання кільця і пов'язане також з вибором матеріалу, відіграють вирішальне значення для успішної роботи машини.

При конструюванні деталей з нових матеріалів вимагається нове конструктивне рішення для кращого використання їх специфічних властивостей. Так, конструкції неметалічних поршневих кілець відрізняються від металічних. Це відноситься до конструкції

і розмірів кілець, вибору типу замка і пружного елемента та навіть до вибору числа кілець ущільнення [31].

У роботі [32] наведена модель течії газу через поршневе ущільнення, в якій розглянутий механізм витoku газу через різні ділянки ущільнювального елемента, отримані диференціальні рівняння, що дозволило авторам виявити закономірність зміни витoku газу на окремих ділянках та їх вплив на загальну втрату газу через ущільнення і запропонувати способи зменшення цих втрат.

Для матеріалів на основі ПТФЕ та інших синтетичних смол можливе виготовлення кільця з одним розрізом, іноді самопружного, і навіть нарізного кільця, що одягається на поршень з деяким натягом. Величина втрати газу через зазор в замкові кільця є визначальною, а іноді й основним показником роботи поршневого ущільнення. Саме тому, вибору типу замка, величині зазору, взаємному розташуванню замків в суміжних кільцях завжди приділяється значна увага.

Прямий замок застосовують при виготовленні кілець з графітових та інших досить крихких матеріалів, коли є небезпека сколювання. Його перевага – простота і можливість формування замка одночасно для партії кілець при наборі їх в пакет. Косий замок з розрізом під кутом 45° або 60° найбільш часто застосовують в неметалічних кільцях. Для прикладу проведемо розрахунок для другого ступеня компресора 4HR3KN-200/210-5-249WLK.

Замок у накладку підвищує щільність у зазорі порівняно з прямим і косим замками всього на 5 %. Тому, через складність виготовлення, його застосовують рідко. Тепловий зазор в замкові f_0 розраховуємо за формулою:

$$f_0 = \alpha \cdot \pi \cdot \dot{A}_{\delta} \cdot \Delta T_{i,\delta} + c_1, \quad (2.4)$$

де α – коефіцієнт лінійного термічного розширення матеріалу, (для матеріалів на основі політетрафторетилену: Ф4ВВ20, $\alpha = 67 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Ф4К20, $\alpha = (11-18) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$); $D_{\text{ц}}$ – діаметр циліндра компресора (діаметр циліндра другого ступеня компресора $D_{\text{ц}} = 140 \text{ мм}$); $\Delta T_{n,\kappa}$ – зміна температури поршневого кільця:

$$\Delta T_{i,\delta} = \frac{\dot{Q}_{\dot{A}\dot{N}} + T_i}{2} - \dot{Q}_0, \quad (2.5)$$

де T_{BC} – температура газу на лінії всмоктування (для ступеня II – $T_{BC} = 323 \text{ К}$); T_n – температура газу на лінії нагнітання (для

ступеня II – $T_n = 414$ K); T_0 – температура в приміщенні при складанні вузла тертя ($T_0 = 293$ K); $\Delta T_{n,k} = 75,5$ K; c_1 – мінімальний зазор, що забезпечує вільне переміщення кільця в стикові ($c_1 = 0,05$ – $0,1$ мм).

Підставивши значення α , D_u , ΔT_{nk} , c_1 в формулу (2.4) отримаємо: $f_0 = 2,274$ – $2,324$ мм.

Розрахунок теплового розширення поршневого кільця по висоті (Δh) виконаємо за формулою:

$$\Delta h = \alpha h \cdot \Delta T_{i,\varepsilon} + c_2, \quad (2.6)$$

де c_2 – значення мінімального зазору, що забезпечує вільне переміщення кільця в поршневій канавці ($c_2 = 0,02$ – $0,04$ мм); h – висота кільця ($h = 8$ мм).

Підставивши значення α , h , ΔT_{nk} , c_2 в формулу (2.6) отримаємо: $\Delta h = 0,061$ – $0,081$ мм.

Ущільнюючий ефект поршневих кілець оснований на щільному притисканні їх до дзеркала циліндра і до стінок канавок поршня та на лабиринтній дії набору кілець. При жорсткому стисканні ущільнюючих елементів до торців канавок поршня витік газу крізь зазор між вказаними поверхнями відсутній і сумарні масові витрати газу через одне ущільнююче кільце будуть складати:

$$M_i = A_i \left(\frac{\partial_{i+1}}{T_{i+1}} \right) \sqrt{T_i} \left[1 - \left(\frac{\partial_{i+1}}{\partial_i} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]^{\frac{1}{2}} + \left(\tilde{N}_s \sigma_{\partial^2}^3 + \dot{A}_s \sigma_{\dot{T}^2}^3 \right) \left(\partial_s^2 - \partial_{s+1}^2 \right) \left(\mu_s R_{\dot{A}} T_i \right)^{-1}, \quad (2.7)$$

де A_i , C_i , E_i – коефіцієнти, що характеризують конструктивні параметри ущільнення; μ_i – динамічна в'язкість газу; $\sigma_{ци}$, $\sigma_{ш}$ – зазори, що утворюються шорсткістю поверхонь, які контактують з циліндром і поршнем компресора відповідно.

Коефіцієнт A_i розраховують за формулою:

$$\dot{A}_s = \psi f \left[\frac{2k}{R_{\dot{A}} (k-1)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.8)$$

де ψ – співвідношення тисків газу за $p_{i+1} = 4,6$ МПа і перед $p_i = 5,1$ МПа поршневим кільцем; f – площа зазору між поршневим

кільцем і робочою поверхнею циліндра; k – показник адіабати (для природного газу $k = 1,3$); R_2 – питома газова стала, для природного газу $R_2 = 0,5 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$.

При розрахунку робочих процесів в ущільненні поршня площі зазорів для кожного кільця ущільнення приймають рівними і визначають за таким рівнянням [30]:

$$f = [a - \Delta a(t)] \delta_p + \pi \delta_y D_{\delta}, \quad (2.9)$$

де a – зазор у замку при складанні ущільнення ($a = 2,5$ мм); $\Delta a(t)$ – зміна зазору в замку від розігріву при роботі компресора [$\Delta a(t) = 2,3$ мм]; $\delta_p = (D_y - D_n)/2$ – висота наскрізної щілини замка ($\delta_p = 0,5$ мм); δ_y – умовний зазор по периметру ущільнення, що враховує нещільності прилягання кільця до поверхні циліндра ($\delta_y = 0,01$ мм); тоді $f = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$.

Враховуючи значення ψ , f , k та R_2 за формулою (2.8) отримуємо: $A_i = 5,34 \cdot 10^{-7} \text{ [кг}^{1/2}\text{К}^{1/2}\text{м}^2/\text{Дж}^{1/2}]$. Безрозмірний коефіцієнт C_i визначимо за формулою:

$$\tilde{N}_3 = \frac{\pi \cdot \ddot{A}_{\delta}}{24h} = 2,291. \quad (2.10)$$

Безрозмірний коефіцієнт E_i визначаємо за формулою:

$$\dot{A}_3 = \frac{\pi}{12} \left[\ln \left(\frac{\ddot{A}_{\delta}}{\ddot{A}_{\delta} - 2b} \right) \right]^{-1} = 2,157, \quad (2.11)$$

де $b = 8$ мм.

Підставивши значення A_i , C_i , E_i , μ_i та σ_i у рівняння (2.7) отримуємо сумарні масові витрати газу через одне поршневе кільце: $M_i = 2,94 \cdot 10^{-2} \text{ кг/с}$.

Таким чином, рівняння (2.7) враховує практично найбільшу кількість факторів, що впливають на витрати газу через кільце: конструктивні, технологічні параметри газу та властивості матеріалу кільця. Збільшення зазору в стикові і зовнішнього діаметра кільця призводить до збільшення газових втрат кільця, а збільшення висоти та радіальної товщини кільця підвищує опір витіканню газу та зменшує втрати газу.

Технологічні фактори і фізико-механічні властивості матеріалів впливають на значення витрат газу через зазор σ_i , що утво-

рюється шорсткістю контактуючих поверхонь. Причому, навіть невелика зміна зазору веде до значних змін витрати оскільки σ_i входить до рівняння (2.7) в третьому степені. Значення σ_i залежить від параметрів шорсткості робочих поверхонь, механічних характеристик матеріалу кільця і навантаження на кільце. Для підвищення щільності поршневих кілець, виготовлених з антифрикційних фторопластових матеріалів, в ущільненнях компресора АГНКС необхідно ретельно розраховувати теплові зазори в замкові і по висоті поршневого кільця, забезпечувати шорсткість робочої поверхні циліндра компресора в межах $Ra = 0,10-0,24$ мкм [32].

Поршневі кільця є найбільш відповідальні деталі компресора. Дефекти в роботі поршневих кілець відбиваються на довговічності та надійності компресора. Поршневе кільце виконано з прорізью (замком) і у вільному стані має розмір більший від діаметра циліндра. Тому коли кільце знаходиться в циліндрі, воно тисне на стінки циліндра в силу пружності матеріалу. В канавку поршня кільце посаджено з зазором. При роботі компресора під дією різних тисків попереду та позаду кільця зазор зменшується і кільце притискається до бокової поверхні канавки зі сторони меншого тиску. Тиск, що діє на внутрішню поверхню кільця, приблизно дорівнює тиску перед кільцем. Цей тиск перевищує середній тиск, що діє на зовнішню поверхню кільця, після чого отримується додаткове зусилля, що притискає кільце до дзеркала циліндра (рис. 2.1).

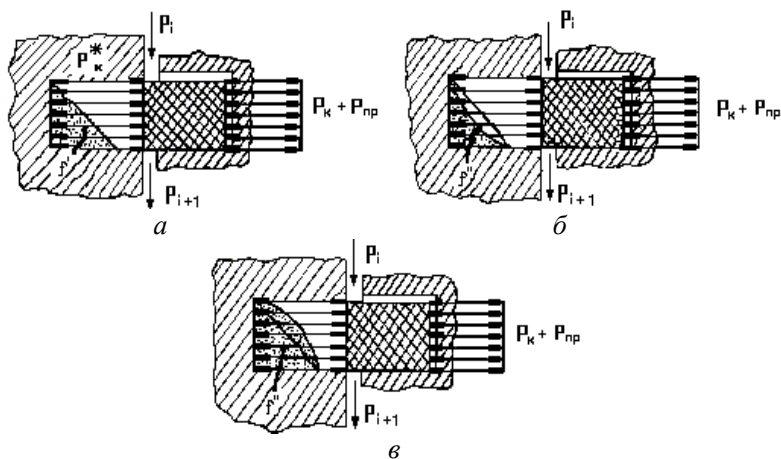


Рис. 2.1. Схема розподілу тиску газу по висоті ущільнювального кільця при значенні кутового коефіцієнта: а) $\beta = 1$; б) $\beta < 1$; в) $\beta > 1$

Таким чином, тиск, з яким поршневе кільце притискається до дзеркала циліндра, буде рівний:

$$\delta = \delta_{\epsilon} + \delta_{i\delta} - \delta_{\epsilon}^* \quad (2.12)$$

Середній тиск газу в зазорі p_{κ}^* знаходиться частинним від ділення інтегралу за кривою зміни тиску на довжину відрізка інтегрування:

$$\delta_{\epsilon}^* = \frac{\left\{ \int_0^h \left[\delta_3^2 - \left(\delta_3^2 - \delta_{3+1}^2 \right) \frac{x}{h} \right]^{1/2} dx \right\}}{h} = \frac{2}{3} \frac{(\delta_3^3 + \delta_{3+1}^3)}{\delta_3^2 - \delta_{3+1}^2}, \quad (2.13)$$

де p_i та p_{i+1} – тиск газу перед та за кільцем, відповідно ($p_i = 5,1$ МПа, $p_{i+1} = 4,6$ МПа), тоді $p_{\kappa}^* = 4,85$ МПа.

Тиск зі сторони внутрішньої поверхні кільця буде рівний:

$$\delta_{\epsilon} = \beta \cdot \delta_{\epsilon}^*, \quad (2.14)$$

де β – коефіцієнт, що враховує вплив проти тиску в контактні поршневого кільця з робочою поверхнею циліндра: $\beta = f''/f'$ (для матеріалу Ф4ВВ20: $\beta = 1,12$ [32]), тоді $p_{\kappa} = 5,432$ МПа.

За теорією поршневих кілець, тиск кільця P_{np} , виготовленого з матеріалу флубон-15(20), на стінку циліндра розрахуємо за формулою:

$$\delta_{i\delta} = \frac{A \cdot E \left(\frac{S}{R_m} \right)^3}{113R_n}, \quad (2.15)$$

де A – величина замка за середнім діаметром вільного кільця (без врахування теплового зазору), $A = 0,02$ м; E – модуль пружності кільця, $E = 1,2 \cdot 10^3$ МПа; R_n – зовнішній радіус поршня, $R_n = 0,07$ м; R_m – середній радіус кільця в циліндрі, $R_m = 0,066$ м; S – радіальна товщина кільця, $S = 0,008$ м.

Підставивши A , E , R_n , R_m , S_y в формулу (2.15) отримаємо: $p_{np} = 0,005$ МПа, що задовільняє умови, коли тиск поршневого кільця p_{np} на дзеркало циліндра має бути в межах 0,005–0,03 МПа [30]. Тоді за формулою (2.12) знайдемо тиск, з яким поршневе кільце притискається до дзеркала циліндра: $p = 0,587$ МПа.

Виконаний аналіз роботи поршневих ущільнень АГНКС вказав на необхідність підвищення зносостійкості та щільності пари тертя «поршневе кільце–циліндр».

2.4. Технологія нанесення на поверхню вуглецевої тканини фторопластового покриття для створення композиційних матеріалів

Широта функціональних властивостей фторопластових покриттів обумовлена значними перевагами фторопластових матеріалів у порівнянні з металами та іншими матеріалами.

Фторопластові покриття ефективні для захисту хімічного обладнання, що працює в агресивних середовищах, а в харчовому та хімічному машинобудуванні для запобігання прилипання речовин, що переробляються, до робочих поверхонь деталей і вузлів тертя, резервуарів, бункерів, транспортерів. Покриття з фторопластів мають низький коефіцієнт тертя, вони стійкі до абразивного зношування та ударів і, крім того, забезпечують більш надійну роботу вузлів тертя при низьких температурах. Плівка цього покриття, що утворюється на поверхні металу, ліквідує дефекти структури і збільшує ущільнення деталей, знижує вібрацію і рівень шуму пар тертя.

Недоліком фторопластових покриттів є їх низька адгезійна міцність. Крім того, в зв'язку з діелектричними властивостями цього матеріалу виникають певні проблеми при нанесенні багат шарових покриттів на електропровідну поверхню.

Мета роботи полягала в тому, щоб розробити технологію попередньої підготовки електропровідної поверхні, створити проміжний шар з високою адгезією до поверхні та відпрацювати технологію нанесення електроосадженням багат шарового фторопластового покриття. Розроблена технологія попередньої підготовки електропровідної поверхні для нанесення фторопластового покриття, що містить знежирення і механічне очищення поверхні, з наступним створенням проміжного шару. Для сталевих поверхонь доцільно застосовувати фосфатування. Завершальними операціями підготовки поверхні є промивка і пасивація хромовими сполуками з наступним висушуванням.

Встановлено, що для підвищення адгезії фторопластового покриття до електропровідної поверхні необхідно створювати грун-

товий шар до складу якого входить графіт С-1 (15 мас.%) або карбід кремнію (10 мас.%). Зовнішній шар багат шарового фторопластового покриття повинен містити стабілізатор: дисульфід молібдену або оксид кадмію в кількості від 1 до 2 мас. %.

Відпрацьована технологія нанесення багат шарового фторопластового покриття електроосадженням. Електростатичний метод нанесення полімерних покриттів є найбільш поширений внаслідок можливості формування рівномірного покриття, товщину якого можна регулювати в широких межах. Метод нанесення тонкошарових полімерних покриттів в електростатичному полі оснований на осіданні заряджених частинок полімеру на поверхні деталі, що має протилежний заряд.

При нанесенні ґрунтового шару напруженість електростатичного поля повинна складати $E = 50$ кВ, а наступних шарів – $E = 60\text{--}70$ кВ.

В деяких випадках виникає необхідність пошарового нарощування покриття. Для фторопластів існує гранична товщина осажденного полімерного шару, який може бути оплавлений без помітного газоутворення. Рекомендується наносити перший ґрунтовий шар з добавкою від 10 до 40 % (мас.) дисперсних мінеральних наповнювачів. Встановлено, що при нанесенні електростатичним напиленням багат шарового покриття, що містить фторопласт-30П (85 мас.%) і графіт С-1 (15 мас.%) середня товщина кожного наступного шару зменшується від 75 мкм для першого, до 61 мкм для другого і 50 мкм для третього шару. Середня сумарна товщина тришарового фторопластового покриття складає 186 мкм.

Для забезпечення високого рівня експлуатаційних властивостей фторопластового покриття розроблені оптимальні технологічні параметри: гранулометричний склад, температура оплавлення, тривалість термообробки [33].

Розмір частинок порошкової композиції значною мірою впливає на процес отримання композицій та їх якість. Дослідження показали, що в складі порошкової композиції оптимальний розмір частинок складає 40–80 мкм.

Міцність на розтяг одношарового фторопластового покриття, що складається з фторопласту-4МБ марки П (90 мас.%) і графіту С-1 (10 мас.%), нанесеного на алюмінієву фольгу (товщина фольги – 35 мкм) складає 17,1 МПа.

Способи електростатичного нанесення покриттів мають ряд переваг: легкість регулювання процесу, можливість його автомати-

зації, високу продуктивність, відсутність попереднього нагріву виробів, рівномірність покриттів по товщині, можливість отримання покриттів на тонкостінних виробках, а також на виробках, виготовлених з різнорідних матеріалів.

Для збільшення адгезійної взаємодії на границі розділу «матриця–наповнювач» на поверхню вуглецевого волокна шляхом електростатичного напилення наносили зносостійке фторопластове покриття. Метод нанесення тонкошарових полімерних покриттів в електростатичному полі оснований на осіданні заряджених частинок полімеру на поверхні деталі, що має протилежний заряд.

Схема процесу зарядження і осадження частинок полімеру на виріб в полі коронного розряду наведена на рис. 2.2.

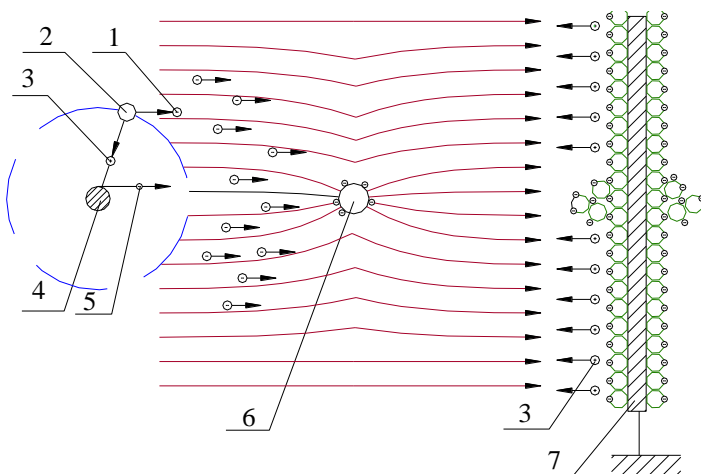


Рис. 2.2. Схема процесу зарядження і осадження частинок полімеру на виріб в полі коронного розряду:

1 – іон (-); 2 – молекула повітря; 3 – іон (+); 4 – коронуючий електрод;
5 – електрон; 6 – частинки полімеру; 7 – виріб

Для нанесення покриттів використовувалось явище коронного розряду, що виникає під дією струму високої напруги. При цьому іони 1, що мають однаковий заряд з коронуючим електродом 4, відштовхуються від нього і рухаються в напрямку протилежному до зарядженого електроду. В просторі між електродами створюється електричне поле високої напруги. Якщо в міжелектродний простір входять частинки полімеру 6, то іони їх заряджають. Заря-

джена частинка направляється до електрода (деталі) з протилежним зарядом і осідає на її поверхні 7. Для реалізації процесу напилення використовувалася спеціальний пістолет-розпилувач.

Вуглецева тканина перед нанесенням покриття промивалась і висушувалась. Фторопласт 4МБ, нітрид бору, графіт С-1, ламинарна сполука графіту, оксид хрому і дифенілсіландіол перемішували в млинку МРП-1. Після цього виконували фракціонування порошку з метою отримання композиції з розмірами частинок 40...80 мкм і піддавали її термообробці протягом однієї години при 150 °С. Нанесення фторопластових покриттів здійснювали за допомогою установки “Optima-01С” (м. Запоріжжя, Україна, «Елем»).

Стиійка робота установки забезпечується при вологості дисперсного матеріалу менше 3 % і дисперсності частинок від 30 мкм до 80 мкм. Ефективність осадження дисперсних матеріалів залежить від ємності системи «електрод – виріб» і може регулюватись в широких межах. Так, при одній і тій же напруженості електростатичного поля максимально можлива кількість осаджуваного матеріалу залежить від відстані між електродами. Причому зі зменшенням відстані для забезпечення постійності напруженості на заряджаючий електрод подається суттєво менший потенціал.

Для нанесення шару більшої товщини вдавались до повторного електроосадження матеріалу на попередній оплавлений шар. Ефективність такого осадження залежала від електрофізичних властивостей підшару. Нанесення покриття на поверхню вуглецевої тканини здійснювали способом електростатичного напилення порошку першого шару при напруженості електричного поля 50 кВ, а для наступних шарів при напруженості 60–70 кВ. Після цього вуглецеву тканину з нанесеним покриттям витримували при температурі 360–370 °С протягом двох годин та охолоджували до кімнатної температури з швидкістю 30–40 °С за годину [34].

Для отримання композицій антифрикційного матеріалу порошок політетрафторетилену змішували з подрібненим до 5–500 мкм вуглецевим волокном:

- вуглець – 49,5–90,0 мас.%;
- водень – 0,1–3,5 мас.%;
- кисень – 0,1...9,5 мас.%;
- бор – 0,08...4,8 мас.%;
- фосфор – 0,1...4,7 мас.%;
- зола – 4,5...25,5 мас.%.

2.5. Результати розрахунково-аналітичних досліджень властивостей антифрикційних композиційних матеріалів

Властивості наповненого полімерного матеріалу можна описати за допомогою моделі (рис. 2.3), елементами якої є «дисперсне середовище–полімерне зв'язуюче» або матриця, «дисперсна фаза–наповнювач» і міжфазна ділянка.

Аналіз цієї моделі та експерименти щодо руйнування наповнених композицій показують, що найслабшою ланкою в цій системі є міжфазна межа «полімер–наповнювач». У зв'язку з цим, однією з основних умов покращення механічних властивостей композиційних матеріалів є забезпечення високої адгезійної міцності на межі розділу фаз при мінімальних внутрішніх напруженнях.

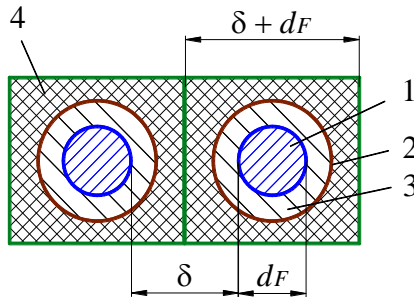


Рис. 2.3. Модель наповненої полімерної композиції
 (δ – товщина полімерного прошарку; d_F – розмір наповнювача):
 1 – наповнювач; 2 – міжфазна межа;
 3 – граничний шар; 4 – полімерна матриця

Зазначене може бути досягнуто при достатньому змочуванні зв'язуючим поверхні наповнювача і при певному співвідношенні між модулями пружності наповнювача і зв'язуючого.

В цій моделі наповнювач у вигляді сферичних частинок з діаметром d_F знаходиться в центрі елементарних кубічних осередків розміром $d_F + \delta$. Для однофракційного наповнювача кульоподібної форми об'єм, який він займає в системі, буде дорівнювати:

$$V_F = n \frac{\pi}{6} d_F^3, \quad (2.16)$$

де n – кількість частинок наповнювача.

Тоді об'єм полімеру можна визначити як різницю між об'ємом кубічного осередку і об'ємом наповнювача:

$$V_M = n \left[(d_F + \delta)^3 - \frac{\pi}{6} d_F^3 \right]. \quad (2.17)$$

Визначимо співвідношення між об'ємом полімеру і наповнювача K_V за формулою:

$$K_V = \frac{V_M}{V_F} = \frac{(d_F + \delta)^3 - \frac{\pi}{6} d_F^3}{\frac{\pi}{6} d_F^3}. \quad (2.18)$$

Розв'язуючи це рівняння відносно товщини полімерного прошарку δ , отримаємо:

$$\delta = d_F \left[\sqrt[3]{\frac{\pi}{6} (K_V + 1)} - 1 \right], \quad (2.19)$$

або

$$\delta = d_F \left[0,806 \sqrt[3]{K_V + 1} - 1 \right]. \quad (2.20)$$

У реальних композиційних матеріалах форма поверхні частинок наповнювача відрізняється від сферичної, тому в попередню формулу вводять коефіцієнт форми, що характеризує співвідношення площ реальної і сферичної частинок. Для композиційного матеріалу Ф4К20 коефіцієнт форми дорівнює 1,8–2,1. Для композиту Ф4ВВ15 коефіцієнт форми дорівнює 10,5.

Встановлено, що для композиту Ф4К20 з розміром частинок від 20 до 36 мкм оптимальна товщина полімерного прошарку δ складає від 11 до 19 мкм, а для композиту Ф4ВВ15 з вмістом 20 об. % вуглецевого волокна з тканини марки “Tekarm” і розміром частинок від 80 мкм до 100 мкм оптимальна товщина полімерного прошарку δ складає від 32 мкм до 40 мкм.

У теоретичній моделі наповненого матеріалу (див. рис. 2.3) полімер представлений у вигляді безперервної фази, частинки якого втратили своє самостійне значення. Така структура встановлюється після завершення всіх стадій переробки фторопластового антифрикційного матеріалу. Початкова структура композиційного матеріалу формується на стадії змішування порошкових та волок-

нистих компонентів. При цьому визначається рівномірність розподілу наповнювача всередині полімерної матриці і характер взаємодії між наповнювачем і полімером.

Якщо частинки наповнювача значно більші, ніж частинки полімеру, а об'ємний вміст його невеликий, то ефект підсилення композиційного матеріалу від введення наповнювача незначний. У зв'язку з цим, при розробці композиційного матеріалу необхідно враховувати крім дисперсності наповнювача, також і розміри частинок полімеру.

Для визначення співвідношення між поверхнею полімеру і наповнювача введено безрозмірний коефіцієнт K_S , який є відношенням сумарної поверхні частинок полімеру до сумарної поверхні частинок наповнювача:

$$K_S = \frac{n_{M1} \cdot S_{M1} + n_{M2} \cdot S_{M2} + \dots + n_{M^3} \cdot S_{M^3}}{n_{F1} \cdot S_{F1} + n_{F2} \cdot S_{F2} + \dots + n_{F^3} \cdot S_{F^3}}, \quad (2.21)$$

де n_{Mi} , n_{Fi} – кількість частинок i -х фракцій, відповідно, полімеру і наповнювача; S_{Mi} , S_{Fi} – площі поверхні елементарної частинки i -ї фракції, відповідно, полімеру і наповнювача.

Для однофракційного наповнювача і полімеру ця формула буде мати вигляд:

$$K_S = \frac{n_M \cdot S_M}{n_F \cdot S_F}. \quad (2.22)$$

Прийmemo допущення, що наповнювач і полімер складаються з частинок кульоподібної форми. Визначимо кількість частинок через співвідношення об'ємних частин наповнювача і полімеру φ_M та φ_S і з врахуванням виразів для площ поверхні отримаємо:

$$K_S = K_V \frac{d_F}{d_M}. \quad (2.23)$$

У випадку багатофракційного наповнювача і полімеру формула буде мати вигляд:

$$K_S = K_V \frac{d_{F,eq}}{d_{M,eq}}, \quad (2.24)$$

де $d_{F,eq}$, $d_{M,eq}$ – еквівалентні діаметри, відповідно, наповнювача та полімеру.

Таким чином, K_S прямо пропорційний співвідношенню d_F/d_M , тобто чим більші частинки наповнювача і чим менші частинки полімеру, тим K_S більше, і навпаки. Встановлено, що максимальна міцність, відносне видовження, густина, мінімальна інтенсивність зносу при $K_V = 4$ (20 об. %) відповідає композитам в інтервалі значень величини: $4 \leq K_S \leq 8$.

Визначено K_S для матеріалу Ф4ВВ15 на основі фторопластів різних марок з різними розмірами частинок: для матеріалу на основі фторопласту-4ПН – $K_S = 3,4-4,2$; на основі фторопласту-4Т – $K_S = 7,5-8,0$; на основі фторопласту-4ПН₂₀ – $K_S = 17-21$. Таким чином, оптимальні значення K_S відповідають композитам Ф4ВВ15 на основі фторопласту-4ПН і фторопласту-4Т.

Перспективним є застосування високонаповнених полімерних матеріалів. Високонаповнений полімерний матеріал є двофазною системою, в якій частинки однієї фази (наповнювача) з'єднані тонким шаром іншої фази (міжфазним шаром). Товщина прошарку зв'язуючого в такій системі повинна бути мінімальною, щоб весь полімер за можливості міг перейти в гранично структурований стан. Частка наповнювача, за якої все зв'язуюче переходить в міжфазний шар, отримала назву критичної ϕ_{cr} і може бути розрахована за формулою:

$$\phi_{cr} = \frac{V_{\max}}{\left(\frac{\delta_F}{r_{eq}} + 1 \right)^3}, \quad (2.25)$$

де V_{\max} – об'ємна частка наповнювача за максимально щільного розташування; δ_F – половина відстані між частинками наповнювача; r_{eq} – еквівалентний радіус частинок.

Для однофракційного кульоподібного наповнювача $V_{\max} = 74\%$, для полідисперсного $V_{\max} = 81\%$.

Отже, у фторопластах, наповнених мікродисперсними наповнювачами, коагуляційна структурна сітка з частинок наповнювача виникає вже при порівняно невеликих його концентраціях. При збільшенні концентрації наповнювача відстані між його сусідніми частинками стають співвимірними з розмірами елементів молекулярної структури фторопласту-4. Подальше збільшення концентрації може привести до того, що структура стане більш неспо-

рядкованою, утворюються мікродфекти і порожні місця, що ведуть до зниження міцності та механічних характеристик матеріалу.

Критичну концентрацію наповнювача для матеріалів на основі фторопласту-4 і коксу можна визначити із залежності густини матеріалу від концентрації наповнювача. Лінійна залежність зберігається до концентрацій 25 об.% для матеріалів на основі фторопласту-4 і коксу, після цього густини композитів стають меншими адитивних значень.

Аналіз залежностей міцності на розтяг, коефіцієнта Пуассона і модуля пружності композитів на основі фторопласту-4 та коксу показує, що ці характеристики змінюють своє значення за 25 об.% наповнювача.

Для антифрикційного карбопластика на основі фторопласту-4 і вуглецевого волокна з тканини “Tekarm” критична концентрація наповнювача отримана за результатами розрахунків складає 31 об.%, що підтверджується експериментальними дослідженнями механічних характеристик [7].

За кількістю полімерного компонента, що знаходиться в міжфазному шарі, при критичному ступені наповнення можна визначити середню товщину міжфазного шару. Для волокнистого наповнювача однакового діаметра волокон середню товщину міжфазного шару можна розрахувати за формулою:

$$\delta \geq 0,07d + 0,52a, \quad (2.26)$$

де d – діаметр волокон; a – мінімальна відстань між волокнами, що дорівнює:

$$a = \frac{d(1 - \sqrt{1,1\varphi_F})}{1,1\varphi_F}. \quad (2.27)$$

Для антифрикційного матеріалу на основі фторопласту-4 і вуглецевого волокна з тканини “Tekarm” (31 об.%):

$$a = 12,2 \text{ мкм}, \delta \geq 7 \text{ мкм}.$$

Модуль пружності композиту має максимальне значення, коли все зв’язуюче переходить у міжфазний шар. В результаті появи пор через недостатню кількість зв’язуючого між частинками в композиті модуль пружності зменшується.

Модуль пружності композиційного матеріалу з наповнювачем знаходиться між верхньою (E_{\max}) і нижньою (E_{\min}) границями і дорівнюють:

$$E_{\max} = (1 - \varphi_F) E_M + \varphi_F \dot{A}_F, \quad (2.28)$$

$$E_{\min} = \frac{\dot{A}_M \cdot \dot{A}_F}{\left[(1 - \varphi_F) \dot{A}_F + \varphi_F \dot{A}_M \right]}, \quad (2.29)$$

де E_M – модуль пружності полімеру.

Встановлено, що верхнє граничне значення модуля пружності відповідає однакої деформації обох компонентів за наявності адгезії між ними, нижнє – відповідає однаковим напруженням в компонентах за відсутності адгезії. Для розрахунку модуля пружності композиційного матеріалу з великою різницею модулів пружності може бути використано співвідношення:

$$\dot{A} = \dot{A}_M \left[1 + \frac{\varphi_F}{3} \left(\delta_1 \frac{\dot{A}_F}{\dot{A}_M} - 1 \right) \right], \quad (2.30)$$

де δ_1 – емпіричний коефіцієнт, що враховує характер зчеплення полімеру і наповнювача і зміну поля деформації, $0 \leq \delta_1 \leq 1$.

Визначення модуля пружності антифрикційного карбопластика Ф4ВВ15 показало, що найкращий збіг експериментальних даних ($E_e = 550\text{--}700$ МПа) і розрахункових спостерігається при визначенні модуля пружності за формулами (2.28) та (2.30), відповідно: $E_{\max} = 567,4$ МПа, $E = 653,1\text{--}656$ МПа при $\delta_1 = 0 \dots 1$.

При розрахунку формулою (2.29) $E_{\min} = 152,7$ МПа. Оскільки E_{\max} ближче до експериментальних даних, можна стверджувати про наявність адгезії між вуглецевим волокном і полімером по всій поверхні контакту. На основі цього сформована гіпотеза: на поверхні вуглецевих волокон реалізується хімічний зв'язок з макро-радикалами ПТФЕ. Це має місце при механічній деструкції макромолекул полімеру нижче його температури скловання, а також в результаті механотермічних процесів при термообробці композитів.

Таким чином, композиційні матеріали є системами з чітко вираженою неоднорідністю структури. Їх пружні, реологічні і міцнісні характеристики визначаються не тільки механічними властивостями та розмірами компонентів, а й умовами взаємодії на межі розділу фаз і взаємодії між елементами неоднорідностей.

2.6. Результати експериментальних досліджень властивостей, структури та хімічного аналізу фторопластових матеріалів

Склад композицій і порівняльні дані за зносостійкістю досліджуваних фторопластових антифрикційних матеріалів наведені в таблиці 2.2.

Аналіз показав, що антифрикційні карбопластики на основі тканини “Tekarm” з нанесеним фторопластовим покриттям за зносостійкістю суттєво переважають аналогічні карбопластики без фторопластового покриття. Також такі карбопластики мають зносостійкість вищу за карбопластики з нанесеним покриттям фторопласту-4МБ марки П.

Таблиця 2.2

Інтенсивність зносу антифрикційних матеріалів на основі ПТФЕ, що містять вуглецеве волокно тканини “Tekarm”, 10^{-7} мм³/(Н·м)

Тип покриття	Концентрація вуглецевого волокно тканини «Tekarm», мас %					
	2	25	30	40	45	50
Без фторопластового покриття	10,2	6,4	7,2	8,5	10,4	39,5
З нанесеним покриттям фторопласту-4 МБ марки П	8,1	4,3	5,3	6,3	7,0	18,0
З нанесеним фторопластовим покриття (Флубон-15ППМ) [35]	6,5	3,25	3,15	3,3	3,5	9,4

Результати виконаних досліджень міцності на розтяг наведені в таблиці 2.3. Отримано, що запропоновані карбопластики з нанесеним фторопластовим покриттям за міцністю на розтяг переважають карбопластика без покриття та з покриттям з фторопласту-4МБ марки П. В роботах [5, 7] встановлено, що перспективними антифрикційними матеріалами є карбопластики типу флубон (Ф4ВВ15, Ф4ВВ20 – матеріали на основі політетрафторетилену і вуглецевого волокна, отриманого за особливою технологією і модифікованого спеціальними добавками. Для покращення фізико-механічних і антифрикційних характеристик цих матеріалів використано принцип багаторівневого модифікування полімерної матриці [20]. Для здійснення даного принципу до складу ПТФЕ вводили наповнювачі з різною дисперсністю і складом: кокс, вуглецеві волокна і нанопорошки оксиду цирконію.

Таблиця 2.3

Міцність на розтяг антифрикційних матеріалів на основі ПТФЕ, що містять вуглецеве волокно тканини “Tekarm”, МПа

Тип покриття	Концентрація тканини “Tekarm”, мас.%				
	5	15	20	25	45
Без фторопластового покриття	15	16,3	17,0	16,1	14,1
З покриттям фторопласту-4МБ-П	16	17,2	18,0	17,2	16,3
З покриттям (Флубон-15ППМ) [35]	17	18,4	19,1	18,3	17,5

В роботі [16] встановлено, одним з кращих модифікаторів фторопластових карбопластиків є нанопорошок $ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 700 °С. Він і був використаний для створення фторопластових антифрикційних матеріалів. Використання як наповнювача ПТФЕ оксидів цирконію показало істотне підвищення не тільки зносостійкості, а й деформаційної міцності матеріалів. Концентраційний інтервал наномодифікатора в ПТФЕ, що забезпечує високу зносостійкість, залежить від фазового складу наповнювача. При малих вмістах наповнювача (до 2 %) швидкість кристалізації зростає, а при збільшенні концентрації наномодифікатора до 5 % падає внаслідок агломерації частинок наповнювача. Присутність великих агломератів наповнювача сприяє формуванню в матеріалі обширних дефектних областей. У цьому випадку змінюється характер руйнування, воно відбувається по міжфазних кордонах, що свідчить про ослаблення зв'язку між полімером та наповнювачем. Випробування на зносостійкість розроблених антифрикційних матеріалів проведені на модифікованій машині тертя. Результати виконаних досліджень наведені на рис. 2.4, на якому позначено:

- 1 – Ф4К20;
- 2 – Ф4ВВ20;
- 3 – Ф4К10ВВ10;
- 4 – Ф4К20 + 1 мас. %. ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$, 700 °С);
- 5 – Ф4ВВ20 + 1 мас. %. ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$, 700 °С);
- 6 – Ф4К10ВВ10 + 1 мас. %. ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$, 700 °С);
- 7 – Ф4К20 + 2 мас. %. ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$, 700 °С);
- 8 – Ф4ВВ20 + 2 мас. %. ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 700 °С);
- 9 – Ф4К10ВВ10 + 2 мас. %. ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 700 °С);
- 10 – Ф4К20 + 3,0 мас. %. ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$, 700 °С);
- 11 – Ф4ВВ20 + 3 мас. %. ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$, 700 °С);
- 12 – Ф4К10ВВ10 + 3 мас. %. ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$, 700 °С).

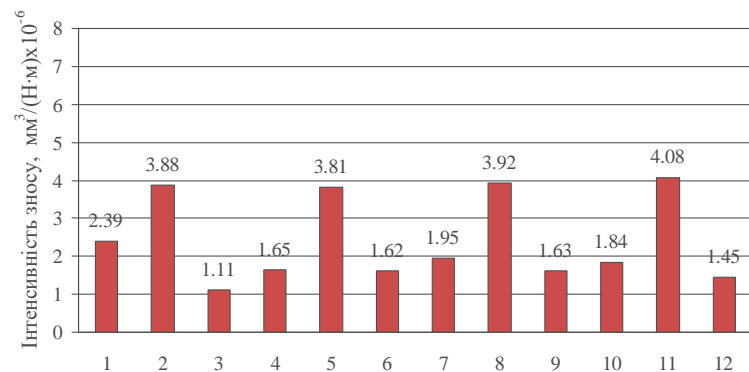
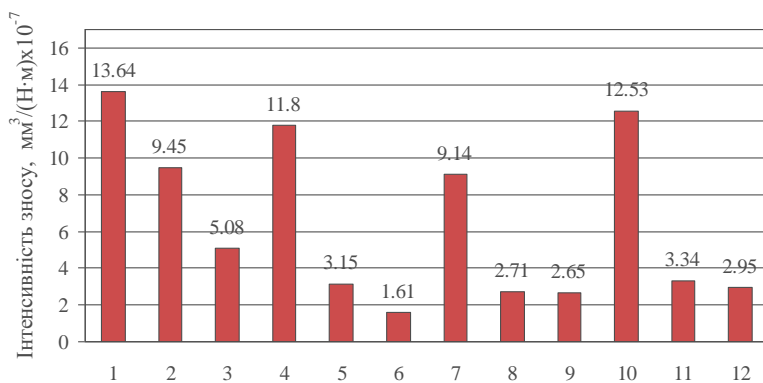
*a**b*

Рис. 2.4. Гістограма інтенсивності зносу антифрикційних матеріалів Ф4К20, Ф4ВВ20 і Ф4К10ВВ10, модифікованих нанопорошками оксиду цирконію (етапи досліджень: *a* – перший; *b* – другий)

Методом електронної мікроскопії досліджено мікроструктуру поверхні тертя після закінчення випробувань ПТФЕ-композиційного матеріалу Ф4К10ВВ10, модифікованого нанопорошком оксиду цирконію $\text{ZrO}_2 + 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 700 °С (див. рис. 2.5).

Методом енерго-дисперсійного аналізу визначено хімічний склад поверхні тертя зразка матеріалу Ф4К10ВВ10 + 2 мас.% ZrO_2 , 700 °С після випробувань на шляху тертя 23 км за таких умов: анти-

фрикційні дослідження виконувались за схемою контакту «сфера–площина».

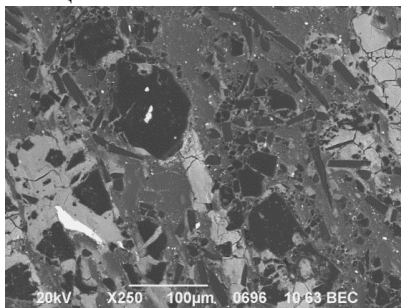


Рис. 2.5. Мікроструктура ПТФЕ-композиційного матеріалу Ф4К10ВВ10 + 2 мас.% ZrO₂, 700 °С (× 250)

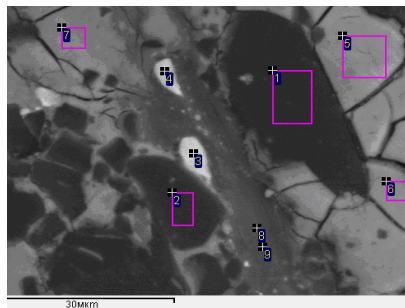


Рис. 2.6. Мікроструктура поверхні тертя (шлях тертя 23 км) зразка матеріалу Ф4К10ВВ10 + 2 мас. % ZrO₂, 700 °С з позначенням зон визначення хімічного складу методом енерго-дисперсійного аналізу

Режим змінних граничних питомих навантажень при постійному нормальному навантаженні, зразки висотою ($10 \pm 0,1$) мм і діаметром ($10 \pm 0,1$) мм з кінцевою сферою радіусу 6,35 мм контактували сферою по площині металевого контртіла діаметром ($60 \pm 0,15$) мм і висотою ($10 \pm 0,15$) мм; металеве контртіло було виготовлено із сталі 45 (НВ $4,5 \pm 0,18$ ГПа) та оброблено до початкового середнього арифметичного відхилення профілю поверхні $Ra = 0,2 \pm 0,03$ мкм, нормальне навантаження на один зразок $N_i = 100$ Н, швидкість ковзання $V = 0,3$ м/с, температура, заміряна на відстані 0,5–1 мм від поверхні контртіла, $T = (323 \pm 2)$ К (див. рис. 2.6). На рисунку позначено: 1, 2 – кокс і вуглецеве волокно; 3, 4 – оксид цирконію; 5–7 – спектри містять вуглець, фтор, залізо і кисень; 8, 9 – фторопласт.

Енерго-дисперсійний аналіз поверхні тертя зразка матеріалу Ф4К10ВВ10 + 2 мас. % ZrO₂ + 3 % Y₂O₃, 700 °С показав наявність модифікуючих домішок – вуглецю і оксиду цирконію в матриці фторопласту. Форма крапель вуглецю прямокутна і довільна, що відповідає частинкам коксу та вуглецевим волокнам, відповідно. Вміст вуглецю в них складає 94–96 % (спектри 1, 2). Частинки оксиду цирконію (спектри 3, 4) зібрані у агломерати від 0,2 мкм до

10 мкм, що обумовлено процесом їх введення у матеріал. Наявність окисненого заліза (спектри 5–7) в ділянках фторопласту (спектри 8, 9) обумовлено перенесенням у процесі тертя на поверхню фторопласту заліза з контр-тіла і послідовним його окисненням.

Дані хімічного аналізу поверхні тертя зразка наведено у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Результати енерго-дисперсійного аналізу поверхні тертя зразка матеріалу Ф4К10ВВ10+2 мас. % ZrO_2 , 700 °С (номер спектра відповідає зонам аналізу на рис. 2.6)

Номер спектра	C	O	F	Fe	Zr
1	96,41	3,28	0,01	0,19	0,11
2	94,76	4,51	0,29	0,37	0,07
3	40,1	9,11	10,67	0,48	39,64
4	39,47	13,8	14,07	1,34	31,32
5	23,53	26,97	8,41	37,49	3,6
6	24,84	24,91	8,15	38,34	3,76
7	28,22	22,4	18,85	27,33	3,2
8	47,37	2,23	49,87	0,3	0,23
9	50,45	2,38	43,53	0,41	3,23

Результати випробувань міцності на розтяг антифрикційних матеріалів Ф4К20, Ф4ВВ20 і Ф4К10ВВ10 модифікованих нановорошками оксиду цирконію $ZrO_2 + 3 \% Y_2O_3$, 700 °С наведені на рис. 2.7.

Аналіз межі міцності під час розтягу антифрикційних фторопластових матеріалів модифікованих нанопорошками оксиду цирконію показав, що при введенні до композитів Ф4К20 і Ф4ВВ20 $ZrO_2 + 3 \% Y_2O_3$ (700 °С) в кількості 2 мас.% міцність при розтягу зростає, відповідно, на 16 % та 39 %, а для композиту ФК10ВВ10 при введенні 1 мас.% $ZrO_2 + 3 \% Y_2O_3$ (700 °С) міцність при розтягу змінюється незначною мірою (див. рис. 2.7).

Це можна пояснити тим, що частинки нанодисперсного наповнювача мають некомпенсований заряд і забезпечують ефект впорядкування полімерної матриці, а також підвищення міцнісних характеристик композиту. Наявність в складі олігомерного компонента підвищує термодинамічну сумісність на межі розділу і сприяє пластифікуванню граничних шарів ПТФЕ. В результаті адгезійна взаємодія на межі розділу компонентів підсилюється, що підвищує міцнісні характеристики композита (див. рис. 2.8).

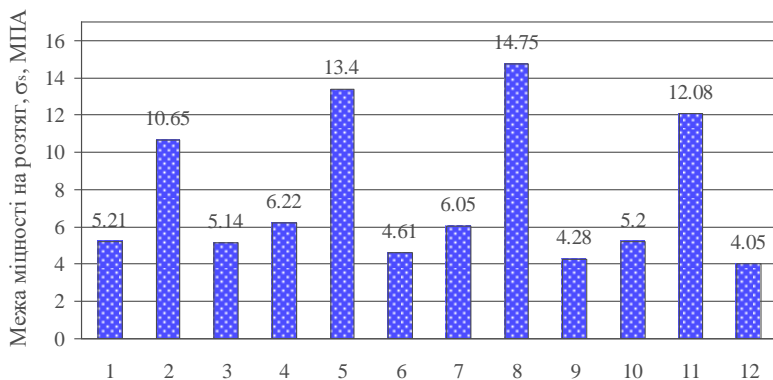
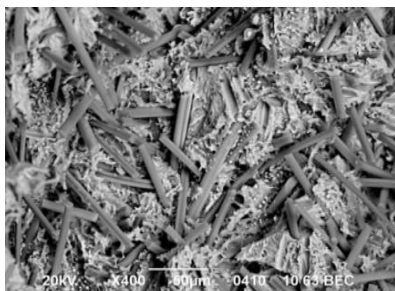
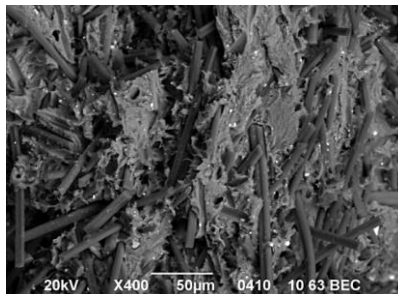


Рис. 2.7. Гістограма межі міцності під час розтягу антифрикційних матеріалів Ф4К20, Ф4ВВ20 і Ф4К10ВВ10 модифікованих нанопорошками оксиду цирконію:

- 1 – Ф4К20; 2 – Ф4ВВ20; 3 – Ф4К10ВВ10; 4 – Ф4К20 + 1 мас. % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700\text{ }^\circ C$); 5 – Ф4ВВ20 + 1 мас. % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700\text{ }^\circ C$); 6 – Ф4К10ВВ10 + 1 мас. % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700\text{ }^\circ C$); 7 – Ф4К20 + 2 мас. % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700\text{ }^\circ C$); 8 – Ф4ВВ20 + 2 мас. % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700\text{ }^\circ C$); 9 – Ф4К10ВВ10 + 2 мас. % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700\text{ }^\circ C$); 10 – Ф4К20 + 3,0 мас. % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700\text{ }^\circ C$); 11 – Ф4ВВ20 + 3 мас. % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700\text{ }^\circ C$); 12 – Ф4К10ВВ10 + 3 мас. % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700\text{ }^\circ C$)



a



б

Рис. 2.8. Мікроструктура композиційних матеріалів після випробування на розтяг:

- a*) Ф4ВВ20 (× 400); *б*) Ф4ВВ20 + 2 мас. % ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3, 700\text{ }^\circ C$) (× 400)

Зв'язок вуглецевих волокон з ПТФЕ в зразках з нановорошком оксиду цирконію суттєво кращий ніж в матриці карбопластика Ф4ВВ20. З метою пошуку інших ефективних наномодифікаторів з групи оксидів цирконію виконані дослідження композиційного матеріалу Ф4К10ВВ10, модифікованого нанопорошком оксиду цирконію $ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 900 °С.

Дослідження зносостійкості композиційного матеріалу Ф4К10ВВ10, модифікованого нанопорошком оксиду цирконію $ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 900 °С не показали позитивного результату від введення наномодифікатора. Гістограма межі міцності під час розтягу антифрикційних матеріалів Ф4К10ВВ10, модифікованих нанопорошком оксиду цирконію $ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 900 °С наведена на рис. 2.9.

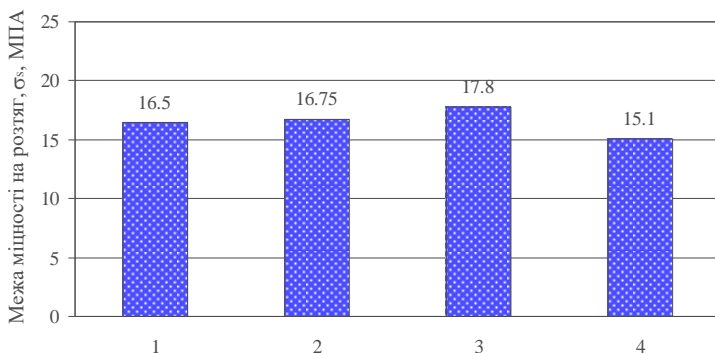


Рис. 2.9. Гістограма межі міцності

при розтягу антифрикційних матеріалів:

- 1 – Ф4К10ВВ10; 2 – Ф4К10ВВ10 + 1 мас.% ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 900 °С);
 3 – Ф4К10ВВ10+2 мас.% ($ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 900 °С);
 4 – Ф4К10ВВ10 +3 мас. %.($ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 900 °С)

Аналіз результатів досліджень показує, що найбільш ефективним є введення до матеріалів Ф4К20 і Ф4ВВ20 2 мас. % $ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 700 °С, для матеріалу Ф4К10ВВ10 1 мас. % $ZrO_2+3\% Y_2O_3$, 700 °С.

2.7. Аналіз результатів досліджень властивостей та структури фторопластових матеріалів

Виконаний аналіз роботи поршневих ушільнень АГНКС показав необхідність підвищення зносостійкості і щільності пари тертя поршневе «кільце–циліндр» у результаті створення розрахун-

ково-аналітичних та експериментальних засад конструювання і моделювання фторопластових антифрикційних матеріалів.

Аналіз аналітичних досліджень фторопластових композитів показав, що при розробці композиційного антифрикційного матеріалу необхідно враховувати крім дисперсності наповнювача і розмір частинок полімеру. Розрахунки модулів пружності антифрикційних карбопластиків свідчать про наявність адгезії між вуглецевим волокном і політетрафторетиленом, яка може бути підсилена в результаті нанесення на поверхню вуглецевих волокон фторопластового покриття.

Аналіз таблиці 2.2 показав, що підвищення адгезійних властивостей покриття вуглецевого волокна досягається за рахунок введення до його складу графіту С-1 та ламінарної сполуки графіту, що інтеркальована FeCl_3 . Чим більша температура оплавлення, тим кращі адгезійні характеристики та якість покриття. Суттєвою перевагою цього покриття є те, що немодифікований порошковий фторопласт 4МБ марки П починає розкладатись при 360°C . Запропонована композиція може бути нагріта до 370°C протягом однієї години і при цьому деструкції не відбувається.

Термостійкість покриття зростає за рахунок введення до складу оптимальних кількостей оксиду хрому і дифенілсіландіолу. Зростає і міцність на розтяг досліджуваних композитів (див. табл. 2.3).

Товщина полімерного шару залежить від часу електроосадження, опору полімерних частинок і напруженості електростатичного поля. Для кожного матеріалу при певній напруженості ефективного поля існує гранична товщина шару частинок, що осідають. Це пояснюється накопиченням полімерним шаром заряду, що компенсує зовнішнє поле. Чим вище напруженість електростатичного поля, тим більший заряд набувають частинки і тим швидше утворюється шар, що перешкоджає подальшому осадженню. З ростом напруженості поля підвищується густина шару та адгезія. Збільшенню густини шару сприяє зниження питомого опору матеріалу і зменшення розмірів частинок полімеру.

До недоліків електростатичного нанесення фторопластових покриттів необхідно віднести те, що при значному підвищенні напруженості поля спостерігається зниження товщини полімерного шару. Це викликано виникненням явища зворотного коронування або процесами розрядки для матеріалів з високою електропровідністю. Також суттєвий вплив має вологість навколишнього повітря.

Так, збільшення відносної вологості повітря на 15 % приводить до зменшення кількості матеріалу, що осідає більш ніж в 2 рази.

Встановлено, що збільшення питомої поверхні частинок наповнювача приводить до зростання долі граничного шару в системі «матриця – наповнювач» і довжини межі розділу фаз в композиційних матеріалах. При застосуванні волокнистих модифікаторів на основі термопластичних матриць навколо волокон при дії механічного навантаження можуть виникати напруження, що значно перевищують відповідні показники в композитах з дисперсними наповнювачами. Оскільки волокна значно міцніші ніж термопластична матриця і дисперсні наповнювачі, то міцність створюваних волокнистих композитів обмежується можливістю створення міцного адгезійного зв'язку на міжфазній границі.

За багатьма показниками композити на основі ПТФЕ, що армовані вуглецевими волокнами, переважають інші полімерні композити: бронзу та кольорові сплави. Разом з тим, низька адсорбційна активність ПТФЕ при взаємодії на міжфазній границі і відсутність стадії в'язкотекучого стану в діапазоні температур переробки композита перешкоджають утворенню міцного адгезійного зв'язку на міжфазній границі. В результаті зменшується можливість отримання великої міцності та модуля пружності волокнистих наповнювачів у композитах на основі ПТФЕ. Тому доцільним є введення в антифрикційні матеріали на основі ПТФЕ і вуглецевих волокон третього компонента з заданим функціональним призначенням.

Вважають, що дисперсні і волокнисті модифікатори виявляють різний вплив на процес структурного модифікування матриці. У зв'язку з тим, що довжина фрагментів вуглецевого волокна (50–500 мкм) велика порівняно з розмірами сферолітів кристалічної фази, то вони розподіляються переважно в аморфній фазі матриці. В результаті подрібнення і механоактивації вуглецевого волокна при подальшому пресуванні і термообробці активні сегменти макромолекул адсорбуються на активних центрах наповнювача. Це приводить до певної орієнтації макромолекул в аморфній фазі і зміни співвідношення між кристалічною та аморфною складовими матриці. Таким чином, волокнистий наповнювач рівномірно розподіляється в ПТФЕ і більша частина волокон бере участь у взаємодії з макромолекулами матриці, що забезпечує збільшення її ступеню кристалічності.

В композиті волокнистий модифікатор буде виконувати функцію зміцнюючого агента, а ультрадисперсний – інгібітора зно-

шування в результаті участі частинок модифікатора в процесі утворення стійкого шару на металевому контртілі. За рахунок цього підвищується зносостійкість антифрикційних композитів, модифікованих нанопорошками оксиду цирконію (див. рис. 2.4).

Розроблений технологічний процес отримання нанопорошку оксиду цирконію дозволяє отримувати неагломеровані порошки з нанорозмірними частинками. Основні його переваги перед іншими – низька собівартість продукції і можливість отримання порошоків заданого складу в промислових масштабах. Внаслідок мінімальної взаємодії з металами оксид цирконію добре підходить для пар тертя ковзання. Отже наноматеріали на основі оксиду цирконію є перспективними для модифікування фторопластових матеріалів триботехнічного призначення.

Найбільший ефект підвищення зносостійкості металополімерного вузла тертя може бути досягнутий при генеруванні в зоні тертя компонентів, що мають властивості інгібіторів зношування. Таке явище може бути досягнуто за допомогою направленою використання трибохімічних процесів в зоні тертя. Введення функціональних модифікаторів сприяє реалізації процесів термо- і трибокрекінгу полімерного матеріалу. В результаті на поверхні тертя утворюється мастильна плівка у вигляді низькомолекулярних продуктів трибодеструкції полімеру з високою адгезійною здатністю.

Введення наномодифікаторів сприяє інтенсивному структуруванню матриці, оскільки наночастинки можуть створювати ансамблі за типом кластерів. В результаті створюється армована полімерна система, що відрізняється підвищеними міцнісними та триботехнічними характеристиками (рис. 2.4 та 2.7) [36].

Ефект збільшення адгезійної взаємодії між матрицею ПТФЕ і частинками наповнювача реалізується в результаті впливу наночастинок на макромолекули граничного шару та формування дрібно-сферолітних молекулярних утворень в об'ємі композиту. Частинок наномодифікатора збільшують адгезійну взаємодію полімеру та наповнювача і сприяють підвищенню рухомості структурних елементів ПТФЕ. Це полегшує протікання деформаційних процесів та приводять до підвищення міцнісних характеристик композиту. Дані ефекти можна пояснити тим, що частинки оксиду цирконію є додатковими центрами кристалізації ПТФЕ, в результаті чого зменшуються розміри елементів мікроструктури (рис. 2.5 та 2.8).

Спектральний аналіз поверхні тертя зразка матеріалу Ф4К10ВВ10+2 мас. % ZrO_2 + 3 % Y_2O_3 , 700 °C показав: через те що

в область розсіювання зворотно розсіяних електронів потрапляє фторопластова матриця, то вміст вуглецю складає 40 %, а фтору 10–15 %. Залізо, що входить до складу контртіла окиснене і перенесено після тертя на поверхню фторопласту (див. рис. 2.6).

Встановлено, що вплив оксидного модифікатора на зносостійкість фторопластового карбопластика найбільш суттєвий при оптимальній кількості (18–19,5 мас. %) вуглецевого волокна в композиції. При зменшенні концентрації вуглецевого волокна у модифікованому фторопластовому карбопластику зносостійкість зменшується в результаті збільшення ступеня деформації поверхневого шару та звуження ділянок і пружно-пластичної деформації при взаємодії з контртілом. Зі збільшенням в композиції концентрації вуглецевого волокна частина міжфазних шарів в композиційному матеріалі зростає, а дефектність структури полімеру зменшується. Механізмом модифікуючої дії наповнювачів на структуру ПТФЕ є збільшення густини структурних елементів в результаті формування міжфазних шарів з певним розташуванням молекул на межі розділу (див. рис. 2.6).

Встановлено, що перевищення вмісту вуглецевого волокна у ПТФЕ призводить до зменшення когезійної міцності композиції у зв'язку зі збільшенням питомої поверхні наповнювачів та зменшенням товщини міжфазного шару в системі.

Дослідження на міцність при розтягу антифрикційних фторопластових матеріалів Ф4К20, Ф4ВВ20 і Ф4К10ВВ10 модифікованих нанопорошками оксидів цирконію показали досить велику ефективність від введення до їх складу 1–2 мас. % ZrO_2 + 3 % Y_2O_3 , 700 °С. Що ж стосується композиційного матеріалу Ф4К10ВВ10, модифікованого 2 мас. % ZrO_2 + 3 % Y_2O_3 , 900 °С, то межа міцності під час розтягу його зростає лише на 7 % і такий модифікатор є не достатньо ефективним (див. рис. 2.9). Разом з цим слід зауважити, що ефективність запропонованих технологічних заходів обмежується високою вартістю нанопорошків оксиду цирконію. Тому напрямом подальших досліджень є пошук більш дешевих і ефективних наномодифікаторів для антифрикційних фторопластових матеріалів.

Розроблені наномодифіковані фторопластові матеріали трибо-технічного призначення рекомендовані для підвищення зносостійкості вузлів тертя у сучасному приладо- та машинобудуванні.

В результаті проведених досліджень можна зробити наступні висновки.

1. Для підвищення зносостійкості та щільності поршневих кілець, виготовлених з антифрикційного матеріалу Ф4ВВ20, в ущільненнях компресорів АГНКС необхідно ретельно розрахувати теплові зазори в замкові і по висоті кільця та забезпечувати оптимальну шорсткість робочої поверхні циліндра $Ra = 0,10\text{--}0,24$ мкм. Лише так можна повністю реалізувати високі антифрикційні властивості та зносостійкість фторопластових антифрикційних матеріалів.

2. Відпрацьована технологія нанесення багатшарового фторопластового покриття електроосадженням на електропровідні поверхні. При нанесенні ґрунтового шару напруженість електростатичного поля повинна складати $E = 50$ кВ, а наступних шарів – $E = 60\text{--}70$ кВ. Для забезпечення високого рівня експлуатаційних властивостей фторопластового покриття на поверхні вуглецевих волокон розроблені оптимальні технологічні параметри: гранулометричний склад, температура оплавлення, тривалість термообробки.

3. Встановлено, що при створенні композиційного антифрикційного фторопластового матеріалу необхідно враховувати крім дисперсності наповнювача і розмір частинок полімеру. Оптимальні значення безрозмірного коефіцієнта K_S , який є відношенням поверхні частинок полімеру до поверхні частинок наповнювача відповідають композитам Ф4ВВ15 на основі фторопласту-4ПН і фторопласту-4Т. Критична ступінь наповнювача для антифрикційного карбопластика на основі фторопласту-4ПН складає 31 об. % вуглецевого волокна тканини «Текарм», а для антифрикційного фторопластового матеріалу модифікованого коксом – 25 об. % коксу. Визначення модуля пружності антифрикційного карбопластика Ф4ВВ15 показало добрий збіг експериментальних і розрахункових даних. Це свідчить про наявність адгезії між вуглецевим волокном і політетрафторетиленом, яка може бути підсилена в результаті нанесення на поверхню вуглецевих волокон фторопластового покриття.

4. За результатами експериментальних досліджень встановлено, що розроблені антифрикційні карбопластики за зносостійкістю в 1,97 разів, а за міцністю на розтяг на 13,7 % переважають карбопластики без фторопластового покриття і карбопластики з нанесенням покриттям фторопласту-4 МБ марки П.

5. Визначена оптимальна концентрація наномодифікатора для матеріалів Ф4К20 і Ф4ВВ20 – 2 мас. % $ZrO_2 + 3$ % Y_2O_3 , 700 °С, а для матеріалу Ф4К10ВВ10 – 1 мас. %, $ZrO_2 + 3$ % Y_2O_3 (700 °С) максимальної структурируючої дії.

При введенні до матеріалів Ф4К20 і Ф4ВВ20 $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (700 °С) в кількості 2 мас. % міцність при розтягу композитів зростає відповідно на 16 % і 39 %, а зносостійкість в 1,49 та 3,49 разів. Для матеріалу ФК10ВВ10 при введенні 1 мас. % $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (700 °С) міцність при розтягу композиту змінюється в незначній мірі, а зносостійкість зростає в 3,16 разів.

Механізмом модифікуючої дії наномодифікаторів на структуру ПТФЕ є збільшення густини структурних елементів в результаті формування міжфазних шарів з певним розташуванням на межі розділу «полімер–наповнювач».

Література до розділу

1. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение : монография / С. В. Авдейчик [и др.] ; под науч. ред. В. А. Струка. – Гродно : ГрГУ им. Янки Купалы, 2012. – 339 с.
2. Petrova P. N., Okhlopkova A. A. & Fedorov A. L. (2012). Development of polymer tribocomposites on the basis of polytetrafluoroethylene with an elevated wear resistance. *Inorganic Materials: Applied Research*, 3(4), 329–333. URL: <https://doi.org/10.1134/S2075113312040144>
3. Dykha A. V., & Kuz'menko A. G. (2016). Distribution of friction tangential stresses in the courtney-pratt experiment under Bowden's theory. *Journal of Friction and Wear*, 37(4), 315–319. URL <https://doi.org/10.3103/S1068366616040061>
4. Berladir K. V., Hovorun T. P., Bilous O. A. & Baranova S. V. (2018). The modeling of the composition and properties of functional materials based on polytetrafluoroethylene. *Functional Materials*, 25(2), 342–347. URL: <https://doi.org/10.15407/fm25.02.342>
5. Marchuk V. Y., Kindrachuk M. V., Mirnenko V. I., Mnatsakanov R. G., Kornienko, A. O., Bashta, O. V., & Fedorchuk, S. V. (2019). Physical interpretations of internal magnetic field influence on processes in tribocontact of textured dimple surfaces. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 11(5). URL: [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(5\).05013](https://doi.org/10.21272/jnep.11(5).05013)
6. Marchuk V., Kindrachuk M., & Kryzhanovskiy A. (2014). System analysis of the properties of discrete and oriented structure surfaces. *Aviation*, 18(4), 161–165. URL: <https://doi.org/10.3846/16487788.2014./985474>
7. Baziuk L. V., Sirenko H. A. (2013) Thermophysical Properties of Metals and Polymer Compositions. *Physics and chemistry of solid state*, 14(1), 21–27. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/PhKhTT_2013_14_1_4.

8. Dykha A., Sorokatyi R., Makovkin O., Babak O. (2017). Calculation-experimental modeling of wear of cylindrical sliding bearings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (1 (89)), 51–59. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109638>
9. Sorokatyi R., Chernets M., Dykha A., Mikosyanchyk O. (2019). Phenomenological Model of Accumulation of Fatigue Tribological Damage in the Surface Layer of Materials. *Mechanisms and Machine Science*, 73, 3761–3769. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-20131-9_371
10. Sujuan Y., & Xingrong, Z. (2014). Tribological Properties of PTFE and PTFE Composites at Different Temperatures. *Tribology Transactions*, 57(3), 382–386. URL: <https://doi.org/10.1080/10402004.2013.812759>
11. Gang Tang, Daofang Chang, Dongmei Wang, Junliang He, Weijian Mi, Jianguo Zhang & Wenxia Wang (2012) Mechanical Property Improvement of Carbon Fiber-Reinforced PTFE Composites by PA6 Filler Dispersion, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51:4, 377–380, DOI: 10.1080/03602559.2011.639831
12. Yan Y., Jia Z., & Yang Y. (2011). Preparation and mechanical properties of PTFE/nano-EG composites reinforced with nanoparticles. In *Procedia Environmental Sciences* (Vol. 10, pp. 929–935). Elsevier B.V. URL: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.149>
13. Kaplun P. V., Dykha V., & Gonchar V. (2018). Contact Durability of 40Kh Steel in Different Media After Ion Nitriding and Nitroquenching. *Materials Science*, 53(4), 468–474. URL: <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0096-0>
14. Voropaev V., Skaskevich A., & Avdeychik S. (2013). Technology of polytetrafluoroethylene-based nanocomposite materials: Structural and morphological aspect. doi:10.15208/ATI.2013.11
15. Mashkov Y. K., Kalistratova L. F., & Kropotin O. V. (2018). The development of methods for forming effective structural phase states in polytetrafluoroethylene-based polymer composites. *International Polymer Science and Technology*, 45(3), 87–90. URL: <https://doi.org/10.1177/0307174x1804500302>
16. Sviderskiy V. P., Konstantinova T. E., Glazunova V. A., Kiriuchenko L. M., Vodjanij V. I., Zaharchuk J. O. (2014) Investigation of mechanical and friction properties of polytetrafluoroethylene carboplastics modified by nanopowder zirconium dioxide. *Problems of Tribology*, 2, 103–110. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ptl_2014_2_18
17. Berladir K. V., Budnik O. A., Dyadyura K. A., Svidersky V. A. & Kravchenko Y. O. (2016). Physicochemical principles of the technology of formation of polymer composite materials based on polytetrafluoroethylene –

a Review. High Temperature Material Processes. Begell House Inc. URL: <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2016017875>

18. Berladir K. & Sviderskiy V. (2016). Designing and examining polytetrafluoroethylene composites for tribotechnical purposes with activated ingredients. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6(6–84), 14–21. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85095>

19. Gujrathi S. M. & Dham L. S. (2013). Wear Studies on Polytetrafluoroethylene (PTFE) Composites: Taguchi Approach. Bonfring International Journal of Industrial Engineering and Management Science, 3, 47–51. URL: <http://journal.bonfring.org/abstract.php?id=3&archivaid=356>

20. Aulin V., Hrynkiv A., Lysenko S., Dykha A., Zamota T., Dzyura, V. (2019). Exploring a possibility to control the stressedstrained state of cylinder liners in diesel engines by the tribotechnology of alignment. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3 (12 (99)), 6–16. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.171619>

22. Dykha A., Marchenko D., Artyukh V., Zubiekhina-Khailat O. & Kurepin V. (2018). Study and development of the technology for hardening rope blocks by reeling. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2(1–92), 22–32. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.126196>

23. Kabat O. S., Kharchenko B. G., Derkach O. D., Artemchuk V. V. & Babenko, V. G. (2019). Polymer composites based on fluoroplastic and method for the production there. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2019(3), 116–122. URL: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-116-12>

24. Bastos-Arrieta J., Muñoz M., Ruiz P. et al. (2013) Morphological changes of gel-type functional polymers after intermatrix synthesis of polymer stabilized silver nanoparticles. Nanoscale Res Lett 8, 255. URL: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-255>

25. Buznik V., Vopilov Y. E., Ivanov V., Sigachev A. S., Polyakov V. S., Smirnov M. A., Kulagina T. P., Sorokin Y. V., Tarasov V. P., Kharitonova E. P. & Yurkov G. Y. (2013). Structure of polytetrafluoroethylene powders obtained by photochemical polymerization of gaseous monomer. Inorganic Materials: Applied Research, 4, 131–137. URL: http://www.confitor.ru/dv_equ/Perspekt_mater_2013.pdf

26. Aleksandr D., Dmitry M. (2018). Prediction the wear of sliding bearings. International Journal of Engineering & Technology, 7 (2.23), 4–8. doi: <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i2.23.11872>

27. Dykha, A., & Makovkin, O. (2019). Physical basis of contact mechanics of surfaces. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 1172). Institute of Physics Publishing. URL: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1172/1/012003>

28. Sujuan Y., Quan Y., Kunquan L., Feng T., Qing F., Guibin T. & Xing H. (2018). The Tribological and Sealing Properties of PFA Composites. *International Journal of Polymer Science*, 2018. URL: <https://doi.org/10.1155/2018/2302407>

29. Salavati-Niasari, Masoud, Ghanbari, Davood (2011) Polymeric Nanocomposite Materials. In book: *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. URL: https://www.researchgate.net/publication/221911330_Polymeric_Nanocomposite_Materials

30. Константинова Т. Е. Нанопорошки на основе диоксида циркония: получение, исследование, применение / Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий., [и др.] // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2004. – Т. 2. – Академперіодика. (Київ). – С. 609–632.

31. Поршневые компрессоры : учеб. пособ. для студентов вузов, обучающихся по специальности «Холодильные и компрессорные машины и установки» / Б. С. Фотин, И. Б. Пирумов, И. К. Прилуцкий, П. И. Пластинин ; под общ. ред. Б. С. Фотина. – Л. : Машиностроение, 1987. – 372 с.

32. Захаренко В. П. Основы теории уплотнений и создание поршневых компрессоров без смазки : дис. ... д-ра тех. Наук : 05.04.03 / Захаренко Валентин Петрович. – СПб., 2001. – 341 с.

33. Підвищення щільності і зносостійкості поршневих кілець автомобільних газонаповнювальних компресорних станцій / В. П. Свідерський, Г. О. Сіренко, Л. М. Кириченко [та ін.] // *Проблеми трибології*. – 2004. – № 4. – С. 156–167.

34. Свідерський В. П. Технологія нанесення електроосадженням багатшарових політетрафторетиленових (фторопластових) покриттів на металічну поверхню / В. П. Свідерський, Л. М. Кириченко, Г. С. Глушак // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. – 2006. – № 5 – С. 80–84.

35. Пат. № 112246 Україна, МПК C09D 127/00 Антиадгезійне, зносостійке покриття / Свідерський В. П., Кириченко Л. М. ; заявник і патентовласник Хмельницький національний університет ; заявка u 2016 05670 від 26.05.2016, опубл. 12.12.2016, Бюл. № 23, 5 с.

36. Пат. № 116043 Україна, МПК (2006): C10M 107/00. Антифрикційна композиція «Флубон-15ППМ» / В. П. Свідерський, Л. М. Кириченко ; заявник і патентовласник Хмельницький нац. університет. – № u201610269 ; заявл. 10.10.2016 ; опубл. 10.05.2017, Бюл. № 9. – 12 с.

37. Патент № 146243, Україна, МПК (2006.01): C10M 107/18, C10M 107/28. Спосіб створення антифрикційного фторопластового ма-

теріалу / О. В. Диха, В. П. Свідерський, Т. Є. Константінова, Л. М. Кириченко, І. А. Даніленко ; заявники і патентовласники Хмельницький нац. університет і Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України. – № u202005011 ; заявл. 03.08.2020 р. ; опубл. 3.02.2021, бюл. № 5. – 10 с.

Розділ 3.
**ТЕРМОЦИКЛІЧНА ОБРОБКА
ЯК СПОСІБ ПІДВИЩЕННЯ
ЗНОСОСТІЙКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТАЛЕЙ ТА СПЛАВІВ**

3.1. Суть та призначення термоциклічної обробки

У практиці термічної та хіміко-термічної обробки давно впроваджують технологічні способи, в яких використовують циклічну багаторазову зміну температури. Прикладом цього є багаторазова нормалізація, гартування чи відпуск, циклічний чи маятниковий відпал, а також поверхневе зміцнення деталей методом іонно-плазмового термоциклічного азотування.

Всі розроблені способи ТЦО можна умовно розділити на три основні групи: низько-, середньо- та високотемпературні.

Низькотемпературний спосіб ТЦО здійснюється при температурах до початку аустенітного перетворення; середньотемпературний – в інтервалі температур між точками A_1 та A_3 та високотемпературний – при температурах, вищих за A_3 [1].

До першої групи належить обробка, яка базується на термоциклюванні через лінію розчинності (на діаграмі стану двокомпонентних сплавів); друга – повним чи частковим проходженням дифузійного фазового перетворення під час ТЦО, третя – при ТЦО спочатку через інтервал дифузійного, а потім бездифузійного (мартенситного) переходу. Найефективнішими є 2 та 3 режими.

Залежно від температурно-швидкісних умов обробки, а також від хімічного і фазового складу оброблювальних матеріалів ТЦО поділяють на підгрупи: низько-, середньо- чи високотемпературна ТЦО, маятникова ТЦО чи ТЦО з проміжними охолодженнями до кімнатної температури тощо.

Технологічні процеси ТЦО складаються з операцій багаторазового нагрівання та охолодження (рис. 3.1), режими яких мають дві характерних відміни від традиційного методу термічної обробки:

- 1) відсутність витримки при постійній температурі нагрівання;
- 2) виконання багаторазових нагрівань та охолоджень з оптимальними швидкостями.

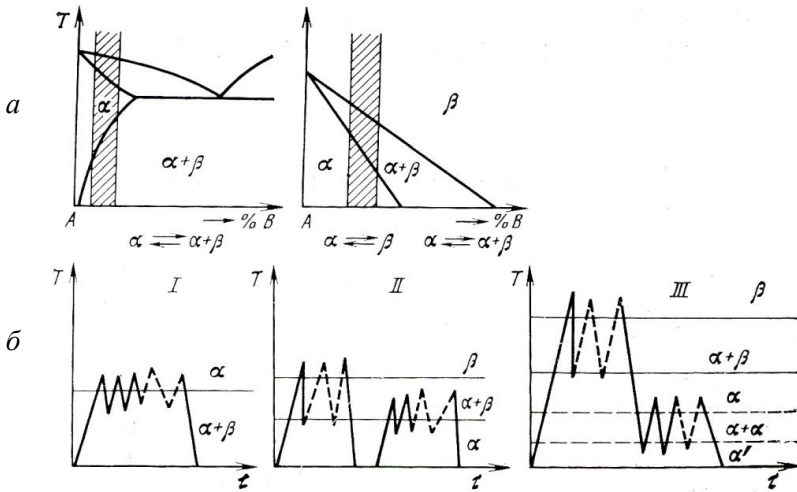


Рис. 3.1. Варіанти видів термоциклічної обробки:
а) діаграми стану; б) види ТЦО

(I – термоциклічна обробка через лінію розчинності;

II – термоциклічна обробка з повним чи частковим проходженням дифузійного фазового перетворення; III – термоциклічна обробка

через інтервал дифузійного і наступного мартенситного перетворення)

При ТЦО виключається такий технологічний параметр як витримка при максимальній температурі нагрівання, а враховується інший – оптимальна кількість термоциклів обробки (число термоциклів за одиницю часу).

Особливістю ТЦО є те, що в сплавах під час обробки відбуваються багаторазово структурні і фазові перетворення. В одних випадках внаслідок прискорених нагрівань та охолоджень відбуваються тільки структурні зміни, в інших – структурні і фазові зміни внаслідок створення умов для неповних фазових переходів з різним ступенем завершеності чи повних багаторазових фазових перетворень з оптимальними швидкостями.

Таким чином, термоциклічна обробка – це процес термічного впливу, який здійснюється шляхом неперервної циклічної зміни

температури і супроводжується багаторазовими структурними чи фазовими перетвореннями в оброблюваному матеріалі та охолодженнях із заданою швидкістю. Завжди метою ТЦО є отримання потрібних змін структури, фазового складу чи напруженого стану матеріалу, які і будуть визначати його властивості.

Як і будь-який процес термічної обробки, ТЦО можна описати графічно, коли видно зміни температури в часі. За таким графіком визначають параметри, що визначають температурний вплив при ТЦО: інтервал і межі температур циклу, швидкість нагрівання і охолодження, час знаходження при верхній і нижній температурі циклу, кількість циклів обробки, форму температурного циклу тощо. Однак за формою графіку неможливо визначити вид термічної обробки. Згідно з класифікацією О. О. Бочвара численні різновиди термічної обробки металів та сплавів визначаються не характером зміни температури в часі, а типом фазових і структурних змін в металі [1]. Тому за останньою ознакою і класифікують велику кількість способів ТЦО.

Всі різновиди ТЦО поділяють на три основних типи залежно від суті структурних змін в оброблюваному матеріалі.

До першого типу можна віднести всі ті процеси ТЦО, при яких структурні зміни не пов'язані з фазовими переходами в металах. В цьому випадку структурні зміни є результатом зміни концентрації точкових дефектів, утворення нових дислокацій і дефектів упаковки, їх взаємодії і перерозподілу, зміни ліквідаційної структури матеріалу внаслідок деформації і зміни температури тощо [2].

До другого типу належать процеси ТЦО, під час яких відбуваються фазові перетворення. Може відбуватись подрібнення зерен, розчинення чи виділення надлишкових фаз, зміна форми і розмірів структурних елементів, які виділились з високотемпературної фази. Під час цих процесів ТЦО можливе протікання усіх процесів, що притаманні першому типу ТЦО.

За результатами численних досліджень зміна структури і фізико-механічних властивостей металів і сплавів відбувається при проведенні ТЦО, яка супроводжується фазовими перетвореннями. Характер цих змін визначається типом фазових перетворень, ступенем їх завершеності і температурно-швидкісними умовами їх протікання під час ТЦО.

ТЦО з фазовими перетвореннями можна розлити на дві основні групи залежно від типу перетворень в оброблюваному металі. До першої групи належать способи, коли під час нагрівання і охо-

лодження відбуваються дифузійні перетворення, наприклад, евтектоїдного типу (ферит і перліт перетворюються на аустеніт при нагріванні, а під час охолодження аустеніт знову перетворюється на ферит і перліт). До другої групи належать способи, коли відбуваються перетворення мартенситного типу.

Різновиди ТЦО цього типу можна розділити ще на дві підгрупи залежно від ступеня (повноти) протікання фазового перетворення в металах чи сплавах під час нагрівань та охолоджень: перша – з повним фазовим перетворенням, друга – з неповним, тобто з різним ступенем його завершеності. Наприклад, нагрівання сталі здійснюється не вище температури закінчення аустенітного перетворення, а з міжкритичного інтервалу температур, тобто в області температур між критичними точками A_{c1} і A_{c3} чи при охолодженні аустеніту до температур цього інтервалу.

До третього типу ТЦО належить група способів ТЦО, коли її поєднують з іншими видами термічної обробки і внаслідок цього отримують додаткові потрібні зміни структурно-фазового і напруженого стану сплавів. До цих способів можна приєднати: ТЦО + нормалізація чи гартування, ТЦО + низький чи середній відпуск, а також ТЦО + відпуск у міжкритичному інтервалі температур тощо.

Окрім запропонованої класифікації, всі різновиди ТЦО можна розділити за способом технологічного виконання. Переважно це ТЦО з використанням нагрівання у печі і охолодженні на повітрі, у воді чи маслі, ТЦО у соляних ваннах і ТЦО з використанням для нагрівання електричного струму.

Ефективність термоциклічного впливу на структуру і фізико-механічні властивості металевих матеріалів визначається характером таких основних змін його стану:

1. Структурної будови – подрібненням зерен, зміною їх форми і орієнтації, забезпеченням структурної однорідності, а також зміною концентрації дефектів кристалічної будови.
2. Фазового складу – отриманням певного фазового стану сплаву, чи вибіркового розчинення чи виділення надлишкових фаз.
3. Напруженого стану – утворенням чи релаксацією внутрішніх залишкових напружень.
4. Хімічного складу – забезпеченням хімічної однорідності сплаву.

Використовуючи перераховані можливості керованої зміни стану металів та сплавів при використанні певного температурно-швидкісного режиму ТЦО, можна вирішити технологічні задачі:

1. Зміцнити металеві матеріали шляхом досягнення кращого поєднання властивостей – міцності і пластичності. Наприклад, підвищення межі міцності при випробуваннях на розтяг, межі текучості і твердості сталі з одночасним підвищенням показників ударної в'язкості і пластичності [1].

2. Покращити умови гарячої пластичної деформації (при обробці тиском) металевих матеріалів. Наприклад, досягти структурних і температурно-швидкісних умов для переходу матеріалів у надпластичний стан.

3. Покращення наступної механічної оброблюваності (точінням, фрезеруванням тощо) чи холодного штампування металевих матеріалів. Наприклад, одержання структури зернистого перліту у вуглецевих сталей та інструментальних.

4. Регулювання розміру зерна і отримання над дрібнозернистої будови металевих матеріалів, що дозволяє отримувати унікальні фізико-механічні властивості.

5. Стабілізуюча обробка сталевих і чавунних виробів прецизійного призначення, яка дозволяє знизити їх жолоблення і деформацію.

6. Зниження хімічної неоднорідності литих металевих матеріалів.

7. Удосконалення структури і властивостей зварних з'єднань із сталей.

Найбільш оптимальними режимами з точки зору покращення механічних і технологічних властивостей є режими комбінованої ТЦО. Комбінована ТЦО передбачає проведення гартування з нагріванням до підвищених чи стандартних температур, проміжний відпуск і наступну стандартну термообробку, яка складається з гартування від оптимальних температур та відпуску.

3.2. Використання термоциклічної обробки для інтенсифікації та удосконалення процесів хіміко-термічної обробки

3.2.1. Традиційні методи хіміко-термічної обробки (механізм процесу та його недоліки). Суть будь-якого процесу хіміко-термічної обробки (ХТО) полягає в поєднанні термічного і хімічного впливу на сталь з метою зміни складу, структури і властивостей в поверхневих шарах, а іноді і по всьому об'єму виробу. Під час обробки відбувається поверхневе насичення сталі відповідними

елементами (C, N, AL, Cr, Si) шляхом його дифузії в атомарному стані із зовнішнього середовища (твердого, рідкого, газового чи у вигляді пари) при високій температурі. Процес ХТО базується на трьох видах взаємодії: в просторі, що оточує виріб (в зовнішньому середовищі); на границі розмежування «зовнішнє середовище – метал»; в об'ємі самого виробу (деталі чи напівфабрикату). Цю взаємодію можна представити у вигляді трьохосновних послідовних чи одночасних стадій [11, 13]:

- 1) утворення активних атомів у насичуючому середовищі поблизу поверхні чи безпосередньо на поверхні металу;
- 2) адсорбція утворених активних атомів поверхнею виробу;
- 3) дифузія адсорбованих атомів від поверхні в глиб виробу.

Утворення хімічного елементу в активованому атомарному стані в основному здійснюється внаслідок різних хімічних реакцій. Кількість утворених за одиницю часу активних атомів залежить від складу і агрегатного стану насичуючого середовища, взаємодії окремих складових між собою, температури, тиску і складу сталі. Активність середовища за конкретних умов насичення переважно визначається потенціалом атмосфери [13]. На границі розмежування середовище-метал відбуваються складні адсорбційні і адсорбційні процеси, які складаються з фізичної адсорбції, яка сприяє зчепленню адсорбованих атомів насичуючого елемента з поверхнею металу завдяки ван-дер-ваальсовим силам притягання, а також процесу хімічної адсорбції (хемосорбції), який відбувається одночасно, виникненням значних хімічних зв'язків між адсорбованими атомами та атомами металу. Якщо хімічний потенціал дифундуючого елемента в насичуючому середовищі вищий, ніж в оброблюваному металі, адсорбовані атоми легко поглинаються металом, укорінюючись у вакантних проміжках решітки, які в значній кількості присутні на поверхні металу. Різниця хімічних потенціалів $\Delta\mu$ насичуючого середовища μ_{cp} і оброблюваного металу μ_{Fe} є рушійною силою процесу ХТО ($\Delta\mu = \mu_{cp} - \mu_{Fe}$) [8].

При накопиченні атомів дифундуючого елемента на поверхні насичення виникають дифузійні потоки від поверхні в глиб оброблюваного металу. Дифузія в таких випадках зумовлена градієнтом хімічного потенціалу, який пропорційний градієнту концентрації дифундуючого елемента [13], а швидкість проникнення атомів визначається коефіцієнтом дифузії і граничною розчинністю дифундуючого елемента в решітці металу.

Процес ХТО є сукупністю взаємодії різних фізичних і хімічних явищ як складових цілісного процесу, то всі його стадії будуть впливати як на кінетику процесу ХТО, так і на формування фазового складу і структуру дифузійного шару та його властивості. Дослідження показали, що початкова стадія процесу ХТО, яка визначається перетвореннями у вихідних середовищах не може бути обмежувальним фактором, так як швидкість хімічних реакцій на міжфазній границі значно більша за швидкість процесу твердофазної дифузії. Стадія фізичної та хімічної адсорбції також не може бути обмежувальним фактором, так як ці процеси починаються перш за все на тих ділянках поверхні, енергія яких максимальна і адсорбовані атоми утримуються на ній завдяки прагненню системи зменшити запас вільної енергії.

Найбільш повільним (обмежувальним) фактором процесу ХТО є стадія дифузії. Від процесу дифузії залежить характер формування дифузійної зони поверхневого шару оброблюваного металу, товщина якої визначає глибину зміцнення. Отже, інтенсивність процесу ХТО і основні характеристики процесу дифузійного насичення (товщина дифузійного шару і розподіл концентрації насичуючого елемента в середині шару) залежать переважно від розвитку дифузійної стадії процесу, тому для аналізу перспектив подальшого удосконалення і інтенсифікації різних процесів ХТО потрібно основну увагу приділяти закономірностям і умовам дифузії [8].

Аналіз недоліків сучасних методів ХТО сталей зроблено на прикладі найбільш поширених процесів поверхневого зміцнення – цементації і азотування [4]. Традиційні режими дифузійного насичення конструкційних сталей вуглецем і азотом наведені в таблиці 3.1.

Описані режими процесів ХТО для досягнення заданої товщини дифузійного шару потребують високих температур (особливо при насиченні сталі вуглецем) та тривалої витримки при цих температурах (що є особливим при азотуванні). Тривала високотемпературна витримка при дифузійному насиченні супроводжується не лише перегрівом сталі і формуванням грубозернистої структури, а як наслідки погіршуються властивості і серцевини, і зміцненого поверхневого шару сталі, окрім цього виникає значне жолоблення і деформація виробів, а іноді процес ХТО виявляється економічно недоцільним. Треба зважати, що поверхнєве зміцнення сталевих виробів методами ХТО не вирішується одним процесом дифузійного насичення. Цим досягають лише вигідний розподіл насичуючого елемента по перерізу виробу і отримання заданої глибини насиченого шару.

Таблиця 3.1

Режими ХТО сталей при дифузійній цементації та ціануванні [4]

Насичуюче середовище	T, K	$\tau, \text{год}$	Товщина шару, мм
<i>Цементація в твердому карбюризаторі</i>			
1. Деревне вугілля + 20–25 % BaCO_3 + 3,5–5 % CaCO_3 .	1203–1223	4–5	0,5–1,5
2. Кам'яновугільний напівкокс 10–15 % BaCO_3 + 5 % CaCO_3	1203–1223	4–15	0,5–1,5
<i>Газова цементація</i>			
1. Ендотермічна атмосфера (20 % CO , 40 % H_2 , 40 % N_2) + + до 5 % CH_4 .	1203–1223	6–10	0,7–1,5
2. Екзо-ендогаз ((20 % CO , 20 % H_2 , 60 % N_2) + до 0,5–5 % CH_4)	1203–1223	6–10	0,7–1,5
3. Гази з гасу, синтину спир- тів та інших вуглеводнів в печі	1203–1223	4–10	0,8–1,6
<i>Цементація в рідкому карбюризаторі</i>			
78–85 % Na_2CO_3 чи (K_2CO_3 + + 10–15 % NaCl + 8 % SiC)	1143–1173	0,5	0,15–0,20
<i>Ціанування в рідкому карбюризаторі</i>			
1. 5 % NaCN + 50 % + NaCl (20–25 % NaCN + 20–50 % NaCl + 25–50 % Na_2CO_3).	1113–1143	0,5–1	0,15–0,25
2. 10 % NaCN + 40 % NaCl + 50 % BaCl_2 (8–12 % NaCN + 30–50 % NaCl + 10 % Na_2CO_3 + 15 % BaCl_2)			
<i>Газове азотування ізотермічне</i>			
Аміак NH_3 Ступінь дисоціації 20–55 %	773–793	6–90	0,1–0,8
<i>Газове азотування двоступінчасте</i>			
Аміак NH_3 Ступінь дисоціації 20–50 %	773–793 813–833	15–20 25–40	0,5–0,8

Остаточо формування властивостей оброблюваних виробів здійснюється термічною обробкою. Тому технологічні процеси виготовлення цементованих, азотованих і нітроцементованих виробів складаються з декількох послідовних етапів, до яких входить безпосередньо дифузійне насичення сталі відповідним елементом і різні види термічної обробки, яку проводять як перед процесом насичення, так і після нього.

Загальна характеристика термічної обробки для різних видів ХТО описана у таблиці 3.2 [10].

Таблиця 3.2

Термічна обробка після ХТО

Схема технологічного режиму обробки	Загальна характеристика термічної обробки при ХТО
<i>Цементация: газова, в рідкому та твердому карбюризаторі</i>	
Дифузійне насичення вуглецем, об'ємне гартування гартування з охолодженням до 1073–1123 °С	Не подрібнює зерна сталі. Охолодження зменшує жолоблення виробів і підвищує твердість шару через зниження кількості залишкового аустеніту
Дифузійне насичення вуглецем + об'ємне подвійне гартування чи нормалізація і гартування	Перше гартування (чи нормалізація) від 1153–1173 К усуває карбідну сітку і подрібнює зерно серцевини. Друге гартування від 1033–1103 К подрібнює зерно цементованого шару і надає йому високої твердості.
Нормалізація + дифузійне насичення вуглецем + гартування	Нормалізація від 1183–1173 К усуває наслідки попередньої обробки, забезпечує формування рівномірної зернистості структури і її подрібнення
<i>Азотування: газове, в рідких середовищах</i>	
Гартування + високий відпуск + дифузійне насичення азотом	Попередня термічна обробка використовується для надання сталі потрібного комплексу механічних властивостей
Нормалізація + високий відпуск + дифузійне насичення азотом	Попередня термічна обробка використовується для покращення умов наступного процесу насичення. Стабілізуючий відпуск призначено для зняття внутрішніх напружень, які можуть бути джерелом підвищення деформацій під час при азотуванні.
<i>Нітрогартування</i>	
Поєднання азотування з гартуванням	Після азотування при 773–973 К на поверхні сталі утворюється карбонітридна зона і високоазотистий підшарок. При нагріванні для гартування товщина зони карбонітридної ε-фази зменшується внаслідок деазотування і дифузії азоту в матрицю, а глибина підшарку збільшується, що сприяє підвищенню твердості шару з максимумом на глибині 50–70 мкм

Очевидним є те, що різні види і режими термічної обробки призначені не тільки для формування потрібної структури і досягнення заданого комплексу фізико-механічних і експлуатаційних властивостей оброблювальних виробів, але й для усунення небажаних дефектів структури як серцевини такі зміцненого поверхневого шару сталі.

Основними недоліками традиційних методів ХТО сталей є значна тривалість процесу (години і десятки годин) і необхідність проведення додаткової термічної обробки з додержанням регламентованих технологічних режимів. Структурні дефекти в поверхневому шарі зміцнених деталей можуть виникати під час описаних технологічних процесів.

Практиками накопичені дані, які свідчать про значне зниження експлуатаційної стійкості сталевих виробів при наявності в поверхневому шарі навіть невеликої кількості надлишкового фериту чи цементиту, що зумовлене зернограничним характером їх виділення. Як показують розрахунки, навіть при появі в нітроцементованому шарі з зерном аустеніту 10 бал менше 4 %, а цементованому шарі з зерном 7 балів менше 1 % мартенситних продуктів перетворення аустеніту, ширина зони приграничних виділень досягає 0,2 мкм [2]. Якщо така сама кількість цих виділень міститься в зовнішній зоні шару, статична міцність зменшується на 25 %, втомна – на 30 %, ударно-втомна – у 2,5 рази.

Приклади виникнення структурних дефектів поверхневого шару сталей під час дифузійного насичення вуглецем і азотом, а також методи їх усунення описані у подальшому.

Тривала витримка при високій температурі цементації сталей і неправильно вибраний режим наступної термічної обробки спричиняють утворенню аномальної структури цементованого шару, появі в ньому грубої сітки цементиту, темної складової, підвищеного вмісту залишкового аустеніту тощо.

Аномальний вигляд структури заевтектоїдної і евтектоїдної зони шару характеризується наявністю одночасно з структурно вільним цементитом структурно вільного фериту у вигляді сітки, яка оточує сітку цементиту, чи у вигляді окремих включень. Аномальність структури усувається збільшенням швидкості охолодження при гартуванні чи зменшенням швидкості нагрівання для гартування, а також використанням легованих сталей. У сталі, яка містить більше 0,6 мас.% Mn чи 0,2–0,4 мас.% Cr, аномальна структура не виникає [4].

Для запобігання появи зон з троститною структурою внаслідок внутрішнього окиснення, поверхневу зону цементованого шару потрібно легувати азотом, який підвищує стійкість аустеніту. Крім цього, необхідно ретельно підбирати склад карбюризаторів і цементованих сталей.

Наявність у цементованому шарі структурно вільного цементиту є недоліком тільки при виділенні його у вигляді грубої сітки. Утворення цементитної сітки можна попередити східчастим температурним режимом насичення, закінчуючи процес при температурах на 10–20° вище за A_{c1} , або витримкою в насичуючому середовищі з низьким вуглецевим потенціалом [9]. Цементитну сітку можна усунути відпалом.

Наявність підвищеного вмісту залишкового аустеніту характерно для сталей, які містять нікель. Залишковий аустеніт зберігається в значній кількості і при гартуванні сталей від високих температур зразу після насичення. Зменшити вміст залишкового аустеніту можна шляхом проведення високого відпуску (853–930 К, 2 год) між двома гартуваннями для серцевини і цементованого шару чи обробкою холодом [5].

Внаслідок порушень технологічних режимів процесу азотування чи нітроцементатії при термічній обробці можуть також виникати різні дефекти структури поверхневого шару: нітридна сітка і виділення троститу по границям аустенітних зерен, темна складова, підвищений вміст залишкового аустеніту тощо.

Утворення нітридної сітки по границям аустенітних зерен зумовлене грубим зерном сталі. Зниження температури гартування з 1233 до 1173 К і утворення дрібного зерна (8–12 бал) сталі зменшує схильність до точкового викришування шару, яке є наслідком цього дефекту. Зменшує крихкість дифузійного шару застосування на заключних стадіях процесу деазотування.

Занижена і плямиста твердість азотованого і нітроцементованого шару зумовлюється підвищеною температурою процесу насичення, високим ступенем дисоціації аміаку і недотриманням технології попередньої термічної обробки. Усунути цей дефект структури шару можна зниженням температури процесу насичення чи проведенням попередньої термічної обробки для формування дрібного зерна.

Найбільш шкідливим дефектом азотування і нітроцементатії є «темна складова», яка значно погіршує комплекс механічних і експлуатаційних властивостей зміцнених деталей. Зазвичай вона

складає 10–20 від глибини дифузійного шару, і її поява сприяє зниженню втомної міцності на 45–75 % і значним зниженням опору контактної втоми. Дослідження природи «темної складової»[8] дозволило визначити, що цей дефект є частково зруйнованою сіткою оксидів з структурою типу шпінелі, наприклад $(\text{Fe}, \text{Mn})_x$, Cr_yOH , які утворюються внаслідок розвитку процесів внутрішнього окиснення під час ХТО. Усунути такий дефект дозволяє правильно вибраний температурний режим насичення, склад насичуючого середовища, а також склад сталі.

Зменшення кількості залишкового аустеніту в поверхневому шарі сталей після азотування і нітроцементації досягають так само як і після цементації. Все це дозволяє визначити основні питання, яким потрібно приділяти увагу при вирішенні задач вдосконалення і інтенсифікації процесів ХТО.

1. Визначити можливість інтенсифікації найповільнішої стадії процесу ХТО, дифузійної, при використанні режимів ТЦО під час насичення.

2. Визначити вплив ТЦО на структуру і властивості сталевих виробів, що піддавались ХТО; визначити роль структурного критерію при оцінюванні якості зміцненого шару і серцевини виробу.

3. Виявити можливість поєднання процесів дифузійного насичення і термічної обробки в єдиній схемі хіміко-термоциклічної обробки (ХТЦО).

4. Оцінити оптимальні температурно-швидкісні умови ТЦО при різних технологічних схемах ХТО.

5. Вибрати найбільш перспективні шляхи практичного використання ТЦО в конкретних технологічних процесах ХТО.

3.2.2. Інтенсифікація процесів дифузійного насичення сталей в умовах термоциклічної обробки. Аналіз досліджень, проведених з питань інтенсифікації процесів дифузійного насичення під час ХТО [4, 8, 13] свідчить, що головну роль у прискоренні цих процесів відіграють структурний стан і неврівноважений стан насиченого металу. Інтенсифікація процесів насичення пояснюється в окремих випадках досягненням досить активованого стану сталі за рахунок формування дрібнозернистої структури і дрібно блочної субструктури з значною кількістю дефектів кристалічної будови (дислокації, вакансії тощо), в інших – створенням в сталі зони значних внутрішніх напружень, що виникають при дії температурного і силового поля, тобто виникненням умов, які полегшують протікання

процесів дифузії. Вважають, що підвищення концентрації вакансій сприяє пришвидшенню процесів насичення, а підвищення щільності дислокацій має подвійний вплив.

За даними авторів [3, 4] попередня пластична деформація при кімнатній температурі і підвищених температурах зменшує швидкість дифузії вуглецю. Це пояснюється взаємодією дислокацій з атомами вуглецю і збільшенням внаслідок цього тривалості їх «життя» поблизу дефекту, що пояснюється взаємодією атомів вуглецю з дислокаціями і вакансіями, які утруднюють переміщення дислокацій. Автори [8] впевнені, що будь-яка попередня термічна обробка, яка сприяє подрібненню зерна металу, прискорює дифузійні процеси.

В роботах [6, 8] наводяться дані про те, що одночасно зі значним прискоренням дифузії по границях зерен має місце відсутність впливу розміру зерна на дифузію елементів укорінення, тобто за їх даними, відсутній вплив розміру зерен на швидкість дифузії азоту в армко-залізі, та гальмування дифузії атомів в міжзеренному прошарку. Автори [7] зробили такі висновки:

1) на дифузію вуглецю в аустеніті впливають загальна протяжність границь зерен, збільшення якої сприяє пришвидшенню дифузії вуглецю, та кількість внутрізеренних дефектів, збільшення щільності яких, сприяє гальмуванню цього процесу. Другий фактор є більш впливовим, ніж перший;

2) якщо при подрібненні зерна сильно збільшується протяжність мало кутових границь, то гальмівна дія цього фактору може бути сильнішою за величиною прискорення, яке залежить від збільшення протяжності високо кутових границь.

Характер впливу на дифузію попередніх фазових і структурних перетворень і перетворень, що відбуваються безпосередньо під час дифузії неоднозначний. За даними [7] внаслідок попередніх фазових перетворень аустеніту в мартенситі навпаки спостерігається збільшення дифузійної рухомості атомів заліза (коефіцієнт дифузії збільшився у 3 рази порівняно з випадком, коли фазових переходів не було).

В роботі [3] досліджено вплив евтектоїдного перетворення в сталі У8 і поліморфного $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворення в залізі на швидкість самодифузії заліза. Зроблено висновок, що самодифузія в умовах неізотермічного відпалу відбувається майже в десять разів швидше, ніж під час ізотермічного. На відміну від евтектоїдного поліморфне перетворення, за цими даними, практично не впливає на швидкість

самодифузії заліза. Відсутність впливу поліморфних перетворень в залізі на процес самодифузії виявлено і в роботі [9]. Однак, за даними [4] циклічний відпал, який супроводжується багаторазовими переходами через точку поліморфного перетворення, сприяє пришвидшенню дифузійної рухомості атомів металу.

Відміни в характері впливу фазових перетворень на швидкість дифузійних процесів очевидно залежить від типу поліморфного перетворення. Так, якщо воно відбувається за мартенситним механізмом (у титана, цирконію, вуглецевих сталей), перетворення сприяє утворенню дефектів структури (дислокацій), які наслідують нову фазу, і дифузія прискорюється. Якщо перетворення відбувається за звичайним механізмом шляхом неупорядкованих термічно активних переходів (залізо), кристали, що утворюються досить досконалі і прискорення дифузії не відбувається.

Характер впливу ТЦО на кінетику дифузійних процесів насичення визначається структурними змінами і напруженим станом сталі, який виникає внаслідок багаторазових фазових і структурних перетворень, що відбуваються в умовах швидкісного нагрівання та охолодження.

Можливість інтенсивного дифузійного насичення поверхневого шару під час неізотермічної ХТО встановлена багатьма дослідниками. Виявлено, що під час насичення на стадії нагрівання чи охолодження сталі формується дифузійний шар, товщина якого набагато перевищує товщину шару, отриманого при ізотермічній витримці за той самий час насичення.

Результати робіт [7, 4] свідчать, що при насиченні сталей в умовах охолодження в суміші пари спиртів, вуглеводнів і у піску з додаванням ($\text{NH}_4\text{CINH}_4\text{CNS}$), а також в маслі і з тими ж добавками можна отримати навуглецьовані, азотовані і сульфокіановані шари глибиною від 25 мкм до 50 мкм і більше. На сталі 40Х отримані такі дифузійні шари, коли зразки нагрівали до 1273 К під шаром масла з 20 % додаванням $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Глибина кіанованого шару більше 25 мкм. На товщину дифузійного шару, крім температури та швидкості нагрівання та охолодження, значний вплив на товщину дифузійного шару має склад сталі, що піддають насиченню.

Вплив прискореного циклічного нагрівання та охолодження, які супроводжуються фазовими перетвореннями в сталях, на процеси дифузійного насичення і формування дифузійного шару позитивний. Залежність товщини насиченого шару від тривалості витримки при ізотермі і від часу ТЦО (від кількості термоциклів) має

параболічний характер $\chi = k\sqrt{\tau}$ [9]. Досліджено, що за однаковий час насичення товщина цементованого шару зразків після термоциклічної обробки майже у 2,0–2,5 рази більша, ніж у зразків після ізотермічної витримки.

Мікроструктурні дослідження сталей після кожного циклу обробки показали, що на перших циклах відбувається суттєве подрібнення зерен сталі (до 10 балів), подальше термоцикловання зернистість сталі не змінює. Внаслідок багаторазових фазових перетворень відбувається утворення надлишкових дефектів кристалічної решітки – підвищення щільності дислокацій і концентрації вакансій. Отже утворення додаткових границь розмежування (збільшення протяжності міжфазної і міжзеренної поверхонь, а також субзеренних границь) і збільшення щільності дефектів кристалічної будови сталі сприяє підвищенню інтенсивності процесу дифузійного насичення.

3.2.3. Обґрунтування технологічних схем хіміко-термічної обробки сталей з використанням ТЦО та оптимізація режимів обробки. Вибір технологічної схеми проведення процесів хіміко-термічної і термічної обробки сталей визначається вимогами, які висуваються до механічних та службових властивостей оброблювальних виробів, їх геометрії, схильності сталі до росту зерна при високій температурі процесу дифузійного насичення і складу сталі [2].

Суть перетворень, що відбуваються під час ТЦО наступний: спочатку в нагрітому металі з'являються при температурі A_{c1} перші, дуже дрібні зерна аустеніту в перліті. Зародки аустеніту з'являються на границях між пластинками цементиту і фериту. Кількість зародків дуже велика. Під час подальшого нагрівання зростає число зерен аустеніту, які виникають поблизу дефектів у фериті. Встановлено, що збільшення розмірів зерен при змінній температурі відбувається у 3 рази повільніше, ніж за ізотермічних умов при відповідній температурі. За умов, коли швидкість росту нової фази (аустеніту) мала, а швидкість зародження зерен велика, то не тільки в момент, але і до кінця $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення зберігається над дрібнозерниста структура. Подальше нагрівання чи витримка при постійній температурі приводить до швидкого збільшення зерен аустеніту.

Охолодження після нагрівання потрібно проводити до температур на 50–80 °С нижче точки A_1 , а потім знову нагрівати. Охолодження після останнього нагрівання треба проводити на повітрі

до кімнатної температури. Досліджено, що чим більша швидкість нагрівання під час ТЦО і менше перегрівання вище точки A_{c1} , тим дрібнішим буде зерно у вуглецевій конструкційній сталі. Це потребує збільшення числа циклів.

Треба зауважити, що швидке нагрівання в печі досягається садкою у перегріту піч. Швидкість нагрівання до заданої температури тим вища, чим більша температура в печі і менша маса виробів, які нагріваються. Реальна швидкість нагрівання в перегрітій печі 50–100 °С/хв, її можна досягти для деталей масою до 50 кг при температурі в печі 950–1100 °С.

Аналітичні розрахунки кількості зерен N в 1 мм^3 сталі 45, який виконано за методикою стереометричної металографії, показав, що після нормалізації $A = 6,5 \cdot 10^3$, після ТЦО $A = 6,2 \cdot 10^6$. Якщо величину зерна оцінювати в балах, то результат наступний – при вихідному розмірі зерна у сталі 45 до ТЦО, який дорівнює 5–6 балу, можна після ТЦО подрібнення зерен сягає 11–12 бала і більше. Це означає, що одне зерно подрібнюється приблизно на 1000 дрібних зерен. Таке подрібнення позитивно впливає на механічні властивості конструкційних сталей.

Значна тривалість процесів ХТО, яка зумовлена потребою отримання необхідної товщини зміненого складу поверхневого шару сталі, вимагають пошуку шляхів інтенсифікації процесу дифузійного насичення. Одним з найбільш поширеним шляхом прискорення цих процесів є підвищення температури насичення [13]. Однак висока температура і тривала витримка під час дифузійного насичення сприяє збільшенню зерен і утворенню аномальної структурної будови сталей, що викликає зниження механічних і службових властивостей оброблювальних виробів та їх жолоблення при наступному охолодженні чи під час термічної обробки.

Більшість існуючих традиційних способів і режимів ХТО і термічної обробки не забезпечує комплексного вирішення проблем підвищення механічних і службових властивостей виробів, зменшення їх жолоблення і скорочення тривалості обробки. Способи подрібнення зерна сталі після процесів дифузійного насичення термічною обробкою (нормалізація, гартування, подвійне гартування тощо), а також легування сталей рідкоземельними карбідотворюючими елементами тривалі в часі, не є технологічними і як правило, дорогі. Наприклад, гартування від температури цементації чи після охолодження є досить продуктивним способом, але викликає значне жолоблення виробів і не завжди забезпечує по-

трібні експлуатаційні властивості поверхневого шару і високі показники в'язкості серцевини.

Спосіб, який використовують для найбільш відповідальних виробів, який передбачає проведення подвійного гартування і дозволяє сформувати оптимальну структуру в серцевині та в поверхневому шарі виробу, не зменшує жолоблення. Такий спосіб є енергоємним та малопродуктивним. Використання складно легованих марок сталей для деталей, що піддають поверхневому зміцненню підвищує собівартість і може бути причиною відмови від зміцнення методами ХТО.

Використання режимів східчастих температурних витримок під час дифузійного насичення частково скорочує тривалість процесу ХТО і знижує жолоблення виробів, але практично мало впливає на властивості зміцнених сталей [3].

Комплексне вирішення задачі підвищення твердості поверхні зміцненого шару і ударної в'язкості сталей, зносостійкості і втомної міцності виробів, зниження їх жолоблення і скорочення тривалості технологічних операцій дифузійного насичення і термічної обробки можна забезпечити за рахунок використання в цих процесах ТЦО і усунення проміжного нагрівання під час обробки.

Використання режимів ТЦО в єдиному технологічному процесі ХТО є досить ефективним.

Варіанти можливого використання операцій(режимів) ТЦО в єдиному технологічному процесі ХТО (для конструкційних сталей) рекомендовані на рис. 3.2 [15].

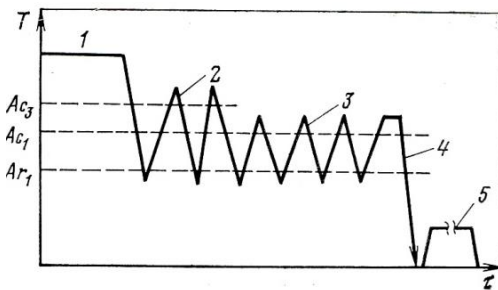


Рис. 3.2. Схема термічної обробки цементованих виробів, яка передбачає проведення ТЦО для усунення цементитної сітки:

- 1 – цементация; 2 – термоцикли для усунення сітки цементиту;
3 – термоцикли для подрібнення структури; 4 – гартування; 5 – відпуск

Використання ТЦО після традиційного методу цементації в ізотермічному режимі насичення (рис. 3.3, а). Проведення попередньої ТЦО і наступна цементація ізотермічним режимом насичення (рис. 3.3, б). Проведення хіміко-термоциклічної обробки дифузійним насиченням сталі вуглецем в режимі термоцикловання (рис. 3.3, в). Проведення попередньої ТЦО, ХТЦО і наступна ТЦО в загальному процесі обробки (рис. 3.3, з).

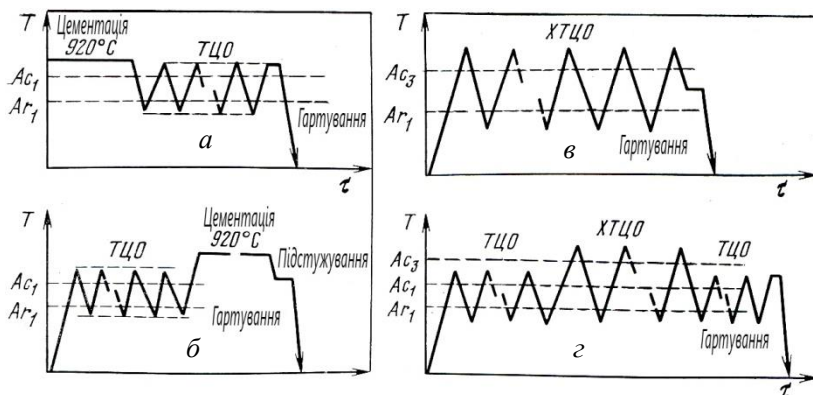


Рис. 3.3. Технологічні схеми хіміко-термічної обробки (цементації) сталей:
 а) цементация з наступною ТЦО; б) попередня ТЦО і цементация;
 в) хіміко-термоциклічна обробка;
 з) комплексна обробка ТЦО + ХТЦО+ ТЦО

Перша технологічна схема обробки (рис. 3.3, а), а) рекомендована для підвищення конструктивної міцності цементованих виробів, які піддавали ізотермічному дифузійному насиченню. Режим обробки передбачає: п'яти- чи семиразове прискорене нагрівання на 50–70 °С вище A_{c1} з наступним охолодженням на повітрі до температури на 30–50 °С нижче A_{c1} . Термоцикловання проводять з цементаційного нагрівання після охолодження до температури на 30–50 град. нижче A_{c1} , а гартування – з нагрівання, яке здійснене при термоциклованні. Використання такої технологічної схеми виконання процесів ХТО (цементації) з використанням оптимального режиму наступної ТЦО дозволяє у 1,5–2,0 рази підвищити пластичність сталей при збереженні високих показників міцності і в 1,3–1,7 разів скоротити тривалість процесу поверхневого зміцнення. Ці переваги досягають за рахунок підвищення температури процесу дифузійного насичення і можливості усунення наслідків три-

валої високотемпературної витримки – подрібнення структури поверхневого шару і серцевини виробу з усуненням небажаних дефектів таких, як цементитна сітка, поверхневого шару сталі методом ТЦО.

Друга технологічна схема обробки (рис. 3.3, б), яка передбачає при ХТО проведення попередньої ТЦО, рекомендована для інтенсифікації наступного процесу дифузійного насичення сталей. Проведення попередньої ТЦО дозволяє підвищити також комплекс механічних і експлуатаційних властивостей поверхнево зміцнених сталей за рахунок усунення дефектів структури, що виникають внаслідок попередньої механічної чи термічної обробки. Таку технологічну схему, що передбачає попередню ТЦО, можна використовувати для покращення структури сталі і інтенсифікації процесів насичення в тих випадках, коли структура сталі має суттєві дефекти, що утворились внаслідок попередньої технологічної обробки.

Варіант технологічної схеми обробки (рис. 3.3, в) є принципово новим за технологією проведення процесу дифузійного насичення. На відміну від традиційних режимів насичення, коли процес здійснюється при ізотермічній чи ізотермічно-східчастій витримки з певною температурою. Температурний режим процесу безперервно циклічно змінюється. Особливостями хіміко-термоциклічної обробки є таке: 1) під час дифузійного насичення в оброблювальній сталі багаторазово циклічно відбуваються повні чи часткові фазові перетворення; 2) неізотермічний режим температури процесу змінюється в умовах прискорених нагрівань та охолоджень; 3) процес дифузійного насичення поєднується з операціями термічної обробки: фактично весь процес здійснюється з одного нагрівання. Така технологічна схема (ХТЦО) може застосовуватись для здійснення процесів цементації, нітроцементації і азотування та для процесів дифузійної металізації – алітування, хромування, нікелювання тощо.

Технологічна схема обробки ХТЦО (рис. 3.3, в) рекомендована для інтенсифікації процесів дифузійного насичення. Виконання процесів насичення в термоциклічному режимі значно підвищує механічні і експлуатаційні властивості зміцнених сталей. Наприклад, цементація сталі 20Х в оптимальному режимі термоциклювання в інтервалі температур на 80–100 °С вище A_{c3} і на 30–50 °С нижче A_{c1} з гартуванням в маслі на останньому циклі нагрівання до температури на 30–50 °С вище A_{c1} з відпуском при 453 К дозволяє отримати поверхневу твердість шару до 61–62 HRC, ударну в'язкість до 0,110–0,120 МДж/м², в 1,6 рази підвищити межу втомної міцності

сталі порівняно з аналогічними показниками після стандартних режимів обробки.

Підвищення властивостей цементованих сталей після ХТЦО зумовлене формуванням дрібнозернистої структури серцевини і дрібнозернистої структури з дисперсним рівномірним розподілом карбідів в поверхневому шарі, а також більш повільною зміною розподілу концентрації насичуючого вуглецю по товщині шару. Так як гартування проводять безпосередньо з обробки насичення, то отримана структура не змінюється, що забезпечує формування однорідної структури дрібногільчатого мартенситу з рівномірно розподіленими диспергованими ділянками залишкового аустеніту і глобулярними карбідами, що і забезпечує комплекс високих механічних і експлуатаційних властивостей.

Оптимальні параметри режиму термоциклічної цементації сталі зумовлене наступним. Нагрівання сталі на 80–100 град. вище A_{c3} забезпечує високу дифузійну рухомість атомів вуглецю в аустеніті, нагрівання вище рекомендованої температури сприятиме росту зерна і коагуляції карбідних часточок. Для процесу азотування в режимі ХТЦО нагрівання сталі потрібно проводити до міжкритичних температур (на 50–70 град. вище A_{c1}), що забезпечить утворення дрібнодисперсних нітридів. Підвищення температури сприяє сильній коагуляції карбідів. При ХТО кількість термоциклів обробки залежить від необхідної товщини дифузійного шару. Наприклад, для отримання глибини цементації 1,2–1,4 мм потрібно 6–8 циклів обробки протягом години.

Четверта технологічна схема процесу поверхневого зміцнення сталей з використанням режимів ТЦО (рис. 3.3, *г*) є узагальненням всіх трьох, вона поєднує операції як попередньої ТЦО і ХТЦО, так і остаточну ТЦО. Поєднувати їх можливо в залежності від службових властивостей, яких вимагають від оброблюваних виробів. Варіантами такої схеми обробки можуть бути комбіновані процеси дифузійного насичення сталей, наприклад, вуглецем і азотом чи іншими елементами.

Аналіз режимів цієї технологічної схеми ХТО проведено на прикладі способу обробки сталевих деталей, який складається з дифузійного насичення конструкційних сталей вуглецем і азотом.

Існуючі способи комбінованого насичення сталей і наступна термічна обробка є досить тривалими (десятки годин) і не завжди забезпечують досить високий рівень механічних (пластичність, в'язкість, поверхневу твердість) і експлуатаційних (втомну міц-

ність. зносостійкість) властивостей, а також не зменшують жолоблення. Здійснення процесів насичення в режимі термоциклювання суттєво прискорює процес формування дифузійного шару.

Проведення попередньої ТЦО для отримання сприятливої структурної будови сталей перед насиченням також сприяє цьому. Виконання ТЦО сталей після насичення дозволяє не тільки усунути дефекти структури поверхневого шару [6], утворення яких можливе під час насичення, але й сприяє досягненню необхідної структурної будови і властивостей як поверхневого шару, так і серцевини.

Проведення такого складного процесу зміцнення поетапно вимагає окремого нагрівання до температури на кожній операції. А це викликає жолоблення виробів. Тому в запропонованій схемі обробки передбачено увесь процес хіміко-термічного зміцнення сталей здійснювати з одного нагрівання, змінюючи лише режими температурних інтервалів циклювання. Передбачено і гартування проводити безпосередньо з нагрівання для термоциклювання.

Для ХТО сталі 20Х рекомендовані такі температурно-швидкісні режими обробки:

- попередня ТЦО в інтервалі температур на 3050 град вище A_{c1} і на 30-50 град нижче A_{r1} ;
- термоциклювання під час цементації в інтервалі температур на 80–100 °С вище A_{c3} і на 30–50 °С нижче A_{r1} ;
- термоциклювання під час азотування в інтервалі температур на 50–70 °С вище A_{c1} і на 30–50 °С нижче A_{r1} ;
- термоциклювання перед нагріванням для гартування: перші 2–3 цикли в інтервалі температур на 50–70 °С вище A_{c3} і на 30–50 °С нижче A_{r1} , а для наступних 2–3 циклів в інтервалі температур на 50–70 °С вище A_{c1} і на 30–50 – нижче A_{r1} ;
- гартування безпосередньо з нагрівання для термоциклювання від температури на 30–50 °С вище A_{c1} [4].

Температурно-швидкісний режим термоциклювання на кожному технологічному переході зумовлений конкретним видом процесу і визначається з урахуванням повноти фазових переходів при ($\alpha \rightarrow \gamma$) перетвореннях в сталі і умов зародження нової фази. Рекомендовано швидкість нагрівання і охолодження під час обробки вуглецевих та легованих конструкційних сталей вибирати в межах 2–5 °С/с.

Використання попередньої ТЦО сталі значно подрібнює вихідне зерно сталі до 10–12 балів, забезпечує формування розвинутої

міжфазної поверхні, формування дрібноблочної субструктури (фрагментація фериту і аустеніту за рахунок об'ємних змін при фазових перетвореннях), отримання дрібнозернистих часточок другої фази і пересичення дефектами кристалічної решітки.

Проведення дифузійного насичення у вибраному температурно-швидкісному режимі термоциклічної обробки сприяє утворенню дрібнозернистих карбідів і нітридів і дозволяє зберегти дрібнозернисту будову сталі з фрагментованою субструктурою і високим рівнем кількості дефектів кристалічної решітки протягом всього процесу обробки. Такий стан металу в області фазових перетворень за умов неоднорідного поля температур і самих перетворень сприяє виникненню в ньому нерівноважного стану, внаслідок чого значно підвищується швидкість дифузійного збагачення поверхневого шару сталі насичуючими елементами.

Проведення після процесу дифузійного насичення сталей операцій ТЦО за оптимальним режимом, тобто перші 2–3 цикли в інтервалі температур 50–70 °С вище A_{c3} і на 30–50 °С нижче A_{r1} , а наступні – в інтервалі температур на 30–50 °С вище A_{c1} і на 30–50 – нижче A_{c1} , сприяє подальшому подрібненню карбідів і нітридів, усуненню структурних дефектів шару (цементитної сітки тощо), забезпечує зменшення кількості залишкового аустеніту в поверхневому шарі, що в результаті додатково підвищує механічні і експлуатаційні властивості виробів [3].

Зміцнююча обробка виробів, яку проводять в режимі багатозаповненого термоциклювання, здійсненого з одного нагрівання, дозволяє зменшити енергоємність процесу, скоротити тривалість обробки, а також зменшити жолоблення виробів, так як усуваються проміжні нагрівання до високих температур і змінюється характер релаксаційної здатності матеріалу. Впровадження такої технологічної схеми ХТО забезпечує порівняно з існуючими способами такі переваги: а) скорочення загальної тривалості зміцнюючої обробки у 8–10 разів; б) збільшення товщини насиченого шару у 2–3 рази; в) формування сприятливої структури в поверхневому шарі серцевини виробу підвищує втомну міцність у 1,5–1,6 рази, ударної в'язкості у 1,5–2,0 рази при високій поверхневій твердості (61–62 HRC); г) зменшення жолоблення виробів на 50 %.

Ефективність використання різних режимів ТЦО в єдиному технологічному процесі зміцнюючої обробки доведена виробниками.

3.3. Практичні результати використання ТЦО

3.3.1. Використання ТЦО для покращення властивостей інструментальних і конструкційних матеріалів. Використання ТЦО для інструментальних сталей в літературі описано не достатньо.

Є дослідження про позитивні результати при реалізації схем середньо температурної ТЦО для сфероїдального відпалу. Однак в цих роботах не досліджувався вплив заміни звичайного відпалу термоциклічною обробкою на наступні структурно-фазові перетворення і кінцеві властивості. Ефективність ТЦО (якщо враховувати технологічність) при збільшенні ступеня легованості сталі падає, так як більш леговані сталі для досягнення суттєвих позитивних результатів потребують проведення більшої кількості термоциклів.

Для основних операцій термічної обробки інструментальних сталей (враховуючи кінцеве гартування і відпуск) позитивні результати отримані при реалізації деяких схем подвійної термічної обробки, які можна вважати комбінованими схемами ТЦО.

У роботі [4] показано, що застосування подвійного гартування з проміжним відпусканням сталі У8 дозволяє підвищити зносостійкість штампів холодного деформування. Підвищення рівня зносостійкості отримане внаслідок подрібнення зерна і збільшення щільності дислокацій. Перше гартування проводять при температурі нагрівання 1100–1150 °С, проміжний відпуск 450 °С. Друге гартування при температурі нагрівання 820 °С і кінцевий відпуск при 180–200 °С. Структура сталі після такої термічної обробки дрібно гольчастий мартенсит і залишковий аустеніт.

У роботі [3] інструментальні сталі У12 та 9ХС піддавали термоциклічній обробці з використанням в якості охолоджувального середовища рідину на основі водорозчинного полімеру препарату «Унифлок». Для дослідження режимів термоциклічної обробки ТЦО використовували: для попередньої ТЦО режими нагрівання від 800–820 °С до 1100–1150 °С, після чого зразки переносили в піч з температурою нижче A_{c1} на 20 °С, витримували при цій температурі і знову нагрівали до стандартної температури гартування з наступним охолодженням на повітрі. Заключною термічною обробкою було проведення гартування за стандартних температур нагрівання (для кожної марки сталі і охолодження у водополімерному середовищі препарату «Унифлок»).

Вибір для попередньої термообробки екстремальних температур нагрівання 1100–1150 °С зумовлене тим, що після охолодження формується структура з максимумом дефектності кристалічної будови, яка впливає на зносостійкість сталі [4].

З метою скорочення технологічного циклу і зменшення гартівних напружень в сталях, кінцеву термічну обробку проводять за стандартних температур нагрівання для сталі У12 – 820 °С, для сталі 9ХС – 840 °С, охолодження у водополімерному середовищі на основі препарату «Унифлок».

Відпуск сталей проводили в імпульсному режимі при різних температурах дворазово з охолодженням у водополімерному середовищі. Температура нагрівання для проведення дворазового відпуску для сталі У12300 – 500 °С для сталі 9ХС – 450 °С, час нагрівання при проведенні відпуску підбирається виходячи з необхідного часу для прогрівання інструменту: в межах 10–15 хв.

Використання попередньої високотемпературної ТЦО замість звичайної нормалізації сприяє формуванню структури з максимумом дефектності кристалічної будови. Оптимальний температурний інтервал першого нагрівання з попередньої ТЦО є 1100–1150 °С. Кінцева термічна обробка має включати гартування від стандартних температур і дворазовий імпульсний відпуск, що дозволяє зберегти ефект попередньої високотемпературної ТЦО.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що після використання попередньої ТЦО з високотемпературним нагріванням формується структура з високим рівнем кристалічної дефектності. Під час кінцевої термічної обробки проявляється ефект спадковості дефектності кристалічної будови за різних температур імпульсного відпуску. Для сталей мартенситного класу подрібнення зерна при ТЦО є також ефективним. Так, для мартенситно-старіючої сталі 02Н18К12М5Т звичайний режим термічно обробки: гартування від 820 °С – 1 год і старіння при 510 °С протягом 3 год з охолодженням на повітрі. ТЦО проводили за режимом 3-разового прискореного нагрівання до 720–750 °С з наступним охолодженням на повітрі до 100–80 °С нижче точки M_n , що дозволило підвищити механічні характеристики у 1,2–1,4 рази [15].

Важливою особливістю структуроутворення під час ТЦО є температурно-часові умови технології, яка дає можливість стимулювати процес подрібнення, коагуляції і рівномірного розподілу вторинних фаз (карбідів, інтерметалідів тощо).

Охолоджуючи швидко (у воді) з температури на 30–50 °С нижче A_{r1} , легко отримати в сталі структуру з переважно зернистою (кулястою) формою цементиту. Час охолодження малий і це заважає протіканню дифузійного формування пластинок цементиту. Відбувається виділення цементиту, який знаходиться до моменту швидкого охолодження в стадії, що передує виділенню, на існуючих і новоутворених центрах його кристалізації. Отже, для того щоб в структурі сталі отримати цементит (чи карбіди) не у вигляді пластинок, а у вигляді дрібних зерен, необхідно під час середньо температурних ТЦО нагрівання до температур вищих за точку A_{c1} , охолодити до початку перлітного перетворення і, не чекаючи його закінчення, швидко охолодити до кімнатної температури. Внаслідок такої ТЦО в структурі як інструментальних так і конструкційних сталей утворюється зернистий перліт по всьому об'єму метала.

Для литої сталі використання ТЦО також є ефективним. Під час кристалізації сталі за певних умов кристалізації розплав формується хімічна неоднорідність – дендритна ліквіація, яку зазвичай виправляють тривалим високотемпературним відпалом. Прискорити процес можна використанням ТЦО [6]. Наприклад, ліквіаційну структуру литої сталі 30ХНЛ можна усунути після трьох циклів прискореного нагрівання до 850 °С з наступним охолодженням на повітрі, що сприяє перебудові, перерозподілу і формозміні карбідів швидко і ефективно; в чавунах на останньому циклі – до кімнатної температури.

Для усунення відбілювання в чавуні ВЧ00-2 також доцільним є проведення ТЦО, яка циклів ТЦО з нагріванням до 900–950 °С (швидке охолодження після проходження критичної точки A_{r1}) у вибіленому чавуні відбувається повний розпад первинного цементиту, а в структурі металевої основи формується структура зернистого (сорбітоподібного перліту). Від циклу до циклу в структурі вибіленого чавуну ВЧ 500-2 відбувається графітизація ледебуриту, гомогенізація хімічного складу металевої основи, диспергування і сфероїдизація евтектоїдного цементиту [10].

3.3.2. Удосконалення структури поршневого пальця двигуна трактора проведенням хіміко-термічної обробки. Розвиток техніки постійно вимагає вирішення питань підвищення довговічності машин та механізмів. В результаті підвищення довговічності деталей машин скорочуються витрати запасних

частин та матеріалів на їх виготовлення, знижуються витрати праці при ремонті та експлуатації. При виготовленні деталей значний вплив на якість та довговічність чинять різні технологічні фактори. Від правильності вибору методу виготовлення, зміцнювальної обробки, якості складальних робіт, значною мірою залежить надійність та довговічність найбільш навантажених спряжених деталей, робочих органів машин.

Методи підвищення довговічності деталей машин поділяють на три основні групи: 1) конструктивні; 2) технологічні; 3) експлуатаційні.

Конструкторські методи підвищення довговічності деталей машин включають в себе комплекс заходів пов'язаних з створенням раціональної конструкції машини. Серед них найбільш важливими є правильний вибір конструкторського рішення від якого залежить працездатність та ефективність агрегату, а також правильний вибір матеріалів, що забезпечує рівномірність деталей та вузлів. Практика показує, що невдалу конструкцію можна покращити шляхом правильного вибору матеріалу для його деталей, але неможливо експлуатувати досить «розумну» за задумом машину, якщо матеріал деталей та їх властивості вибрані неправильно.

До технологічних методів підвищення довговічності деталей машин належать заходи з покращення властивостей матеріалів, які використовуються в даній конструкції. Властивості деталі починають формуватись у процесі лиття, зварювання, обробки тиском та механічної обробки. При виконанні вказаних операцій закладається характеристики міцності та інші показники довговічності майбутніх деталей машин. Усі наступні операції проводять для покращення властивостей матеріалу заготовки. Подальше підвищення довговічності деталей машин при їх виготовленні відбувається шляхом застосування різних методів термічної та хіміко-термічної обробки. Ці види обробки дозволяють значно підвищити міцність та зносостійкість. Наприклад, після звичайного гартування та подвійного відпуску міцність вуглецевої сталі підвищується у 2–3 рази. В результаті хіміко-термічної обробки є можливість в більших масштабах ніж при термічній обробці, збільшити твердість поверхневих шарів виробів. Поверхнєве хіміко-термічне зміцнення деталей машин дозволяє підвищити їх зносостійкість у декілька разів. Наприклад, зносостійке хромування збільшує термін служби деталей, які працюють в контакт з абразивним середовищем у 8–10 разів, це-

ментация та нітроцементация вуглецевої сталі підвищує її зносостійкість у 1,5–2 рази порівняно з об'ємним гартуванням.

До складу поршневої групи двигунів внутрішнього згорання входять наступні деталі: поршень, поршневі кільця, поршневий палець, обмежувачі осьового переміщення поршня. Поршневий палець є однією з найважливіших і напруженіших деталей двигуна. Він призначений для шарнірного з'єднання поршня з шатуном. Крім того палець зазнає теплового навантаження. Палець разом з поршнем здійснює зворотно поступальні рухи. В результаті відносно повільного ковзання пальця по опорних поверхнях виникають труднощі циклічного підводу мастила, що призводить до підвищення температури в зоні контакту. Напіввідинне тертя приводить до підвищеного зносу деталі. Поршневий палець повинен мати малу масу та дуже міцну і зносостійку поверхню.

Аналіз причин та видів руйнування пальця поршневого показав, що при роботі палець зношується, а після тривалого строку роботи з'являються тріщини втоми.

Знос поверхонь поршневого пальця при взаємодії з поверхнями бобишок поршня і втулкою голівки шатуна відбувається за рахунок молекулярного схоплювання в момент прориву масляної плівки при миттєвому локальному перегріванні та вібраціях. Значний вплив на знос пальця і спряжених з ним поверхонь чинять макрогеометричні похибки. Знос пальця і спряжених з ним поверхонь зростає при збільшенні шорсткості. Підвищення довговічності вузла можна досягти зниженням шорсткості до мінімальних величин.

Вихідна шорсткість поверхонь поршневих пальців допускається 0,12–0,3 мкм. Під час роботи двигуна вона зменшується до 0,02–0,03. Коли швидкості ковзання наближаються до нуля товщина плівки мастила може бути значно меншою. Виходячи з цього видно, що палець працює в умовах граничного мащення. Найбільш ефективним засобом підвищення зносостійкості пальця поршневого є збільшення твердості несучої здатності шару мастила. Постійний шар мастила та правильно підібрані зазори дозволяють зменшити силу удару деталей поршневої групи і забезпечити надійну роботу протягом тривалого строку експлуатації. Крім зносу палець поршневий зазнає впливу циклічних змінних навантажень, тому 90 % пошкоджень пов'язаних з навантаженнями і розвитком втомних тріщин. Тріщини втоми створюють умови для крихкого руйнування і в цьому полягає одна з основних причин їх небезпеки. За цих умов

важливими є особливості матеріалу, з якого виготовлена деталь, технологія її виготовлення, конструкція і режим навантаження.

Процес втоми – це сукупність двох різних процесів – накопичення пошкоджень в матеріалі і процесу росту тріщин втоми. Третя особливість процесу втоми – це визначальна роль напружень розтягу в деталях. Початкове руйнування відбувається за рахунок дотичних напружень. Тріщини утворюються в зонах дії найбільших напружень розтягу. Розвиток втомного процесу контролюється не тільки навантаженнями, але іншими факторами: корозійною активністю середовища, його температурою. Найбільш небезпечними щодо появи тріщин втоми є зони концентрації напружень. В цих зонах навіть при помірних навантаженнях має місце пластична деформація. При розвантаженні в пластично деформованій зоні утворюються напруження оберненого знаку. Таким чином локальна зона, де має місце пік напружень і де утворюються тріщини, працює в умовах відмінних від основної частини перерізу.

Періодичні навантаження діють на деталь і відрізняються частотою, формою, напрямом, величиною, асиметрією і повторенням. Розвиток процесу втоми тісно пов'язаний з структурою сплаву. На першому етапі відбувається стабілізація, на наступному етапі відбувається накопичення пошкоджень в структурі сплаву. Типовими видами цих пошкоджень є порушення суцільності, на площинах ковзання утворюються пори. В деяких сплавах на цьому етапі основним процесом є руйнування крихких мікрровключень. Перша стадія втомного процесу закінчується утворенням мікротріщин. Далі відбувається розвиток втомної тріщини. Втомне руйнування – це послідовний розвиток декількох різних процесів. Багато чисельні дослідження показали, що зародження тріщин відбувається біля неметалевих включень. Основною причиною зниження циклічної міцності є концентратори напружень. Маючи відмінні від металу фізичні властивості неметалеві включення можуть змінити розподіл напружень. Охолодження металу в процесі кристалізації, термічна обробка сталі утворюють в металевій матриці термічні залишкові напруження, які змінюють характер опору металу. Дослідниками встановлено, що зони металу з підвищеним забрудненням неметалевими включеннями мають підвищену щільність дислокацій.

Матеріали для деталей машин вибирають враховуючи ряд факторів, головним з яких є ступінь та умови навантаження. Палець поршневий при роботі зазнає певних навантажень (напруження

згину сягає 245 МПа, напруження на зовнішній поверхні поршневого пальця в горизонтальному перерізі – 295 МПа, напруження на внутрішній поверхні поршневого пальця в горизонтальному перерізі – 169 МПа, напруження на зовнішній поверхні поршневого пальця у вертикальному перерізі – 407 МПа, напруження на зовнішній поверхні поршневого пальця у вертикальному перерізі – 311 МПа).

Розрахунки процесу зношування пари палець поршневій – втулка показав, що ресурс пари при зношуванні 8733 год.

Для виготовлення пальця поршневого використовують низько вуглецеві хромонікелеві сталі, які піддають цементації. Хромонікелеві сталі мало чутливі до перегрівання при тривалій цементації і не схильні до перенасичення поверхневих шарів.

Цементация підвищує стійкість переохолодженого аустеніту в поверхневому шарі. Залишковий аустеніт знижує твердість, а в деяких випадках – опір зносу. Обробка холодом зменшує кількість залишкового аустеніту і підвищує твердість, але знижує зносостійкість та витривалість.

Хромонікелеві сталі можна замінити хромомарганцевими. Марганець порівняно дешевий легуючий елемент, використовується в багатьох випадках як заміник нікелю. Хром і марганець розчиняються в аустеніті і цементиті. Підвищуючи стійкість переохолодженого аустеніту, марганець зменшує критичну швидкість охолодження і тим підвищує прогартовуваність. Хромомарганцеві сталі менш стійкі до перегріву.

Термічну та хіміко-термічну обробку проводять для формування оптимальної структури, яка забезпечує комплекс потрібних властивостей.

Палець поршневій повинен мати тверду поверхню та в'язку серцевину. За стандартними режимами поршневі пальці після виготовлення піддають цементації, гартуванню та низькому відпуску. Цементация дозволяє підвищити втомну міцність та підвищити опір згину і розтягу. Збільшення кількості вуглецю в поверхневому шарі і наступна термічна обробка (гартування та відпуск) забезпечують твердість поверхні в межах HRC 58–62, в серцевині HRC 28–32. Така твердість забезпечує високу зносостійкість та втомну міцність. Якщо твердість поверхні вища за HRC 62 виникає небезпека крихкого руйнування. Твердість серцевини вище за HRC 40 знижує втомну міцність.

Для досягнення максимального зміцнення деталей, які працюють в умовах статичних та динамічних навантажень, кількість вуглецю у цементованому шарі повинна бути 0,8–1,5 %. За глибину

цементованого шару рахують товщину від поверхні до серцевини перехідної зони, яка містить 0,4–0,5 % вуглецю і має твердість HRC50.

При товщині шару 0,7 мм допуск на неї для оптимальних виробничих умов складає $\pm 0,03$ мм, на товщину 0,9 мм допуск дорівнює $\pm 0,05$ мм. Однак на практиці розсіювання буває більшим. На підприємствах зазвичай встановлюють уніфіковані групи товщини цементованого шару. Відмінності значень твердості у насиченому шарі не повинні перевищувати 2–3 одиниць за Роквеллом. Зниження твердості на робочих цементованих поверхнях після фінішних операцій (шліфування, полірування) не допускається.

Розподіл вуглецю по товщині цементованого шару впливає на показники властивостей виробів, особливо в умовах шліфування після насичення вуглецем, так як воно тісно пов'язане з такою важливою характеристикою як поверхнева твердість (рис. 3.4).

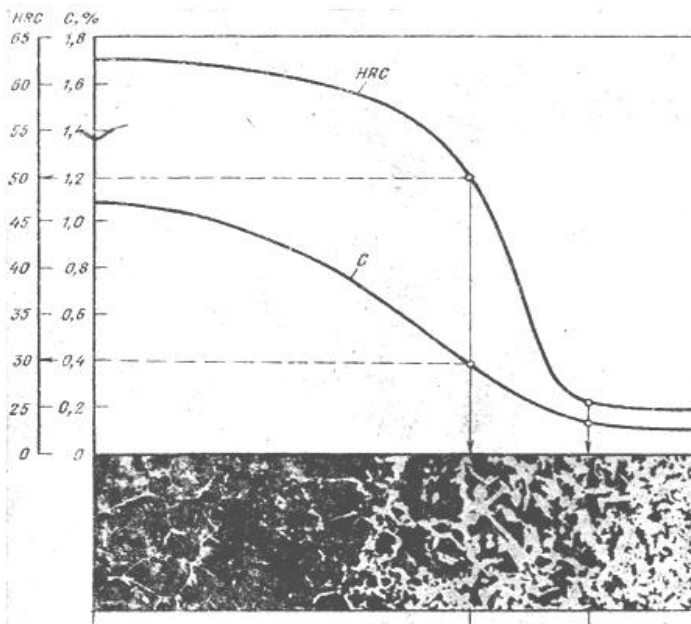


Рис. 3.4. Розподіл вмісту вуглецю (а) та твердості (б) по глибині шару цементованого шару

Концентрація вуглецю на поверхні звичайно витримується у межах 0,7–0,9 %. Нижня межа визначається прогартовуваністю

шару. Так як при шліфуванні поверхні знімається деякий шар металу, то вміст вуглецю на поверхні стає меншим і, відповідно, зменшується твердість. Вміст вуглецю у шарі вище 0,9 % (як результат застосування дуже активного карбюризатора) приводить до різкого перепаду концентрації вуглецю по товщині шару і може викликати утворення в структурі вільного цементиту, збільшити кількість залишкового аустеніту в легованих марках сталі (хромонікелевих, хромо-марганцевих та ін.) особливо при гартуванні після цементації. При великому градієнті концентрації вуглецю в зовнішній частині шару після шліфування на товщині шліфування може зменшитись вміст вуглецю нижче значень визначних допусками. Відповідно твердість в цьому випадку буде пониженою. При малому градієнті концентрації навіть після шліфування вміст вуглецю зберігається у встановлених межах. Це забезпечує отримання необхідної твердості на поверхні виробу.

Для отримання оптимального вмісту вуглецю в аустеніті без надмірних карбідів температурний режим цементації повинен бути узгоджений з вихідним складом сталі з урахуванням граничної розчинності вуглецю в аустеніті.

Структура загартованого шару повинна складатися з дрібно-гольчатого мартенситу з невеликими ділянками залишкового аустеніту (не більше 15–20 %) і рівномірно розподіленими дрібними карбідами. Така структура формується при вмісті у поверхневому шарі 0,7–0,9 % вуглецю. Троститні вclusions у вигляді сітки чи стрічки біля зовнішньої поверхні допускається лише у випадках, коли глибина їх розташування не перевищує припуску на шліфування. Недопустиме виділення у великій кількості ізольованих грубих карбідів, які знижують в'язкість сталі, що особливо небезпечно на торцях та кутових переходах на деталях. Недопустимі також виділення фериту у вигляді включень по границях зерен.

Для забезпечення високої міцності серцевини подрібнюють зерно. З цією метою проводять попередню термообробку за режимом з прискореним охолодженням до температури 700 °С.

Цементація може проводитись в широкому діапазоні температур 850–1100 °С, але переважно її проводять при температурі 920–950 °С. Залежно від характеру термічної обробки графік температурно-часового циклу обробки може мати східчастий характер.

Загальну схему масопереносу при цементації можна поділити на такі основні стадії [11]:

- 1) хімічні реакції і дифузія у реакційному середовищі з утворенням активних компонентів;
- 2) реакції на границі розподілу фаз між активними компонентами та металом (процеси абсорбції і десорбції);
- 3) дифузія активних компонентів у глибину металу виробів і реакцій з металом (утворення твердого розчину тощо).

Зовнішнє реакційне середовище (карбюризатор) при дисоціації, наприклад, молекул оксиду вуглець постачає активні атоми вуглецю, які приймають участь у взаємодії з поверхнею метала виробу. Напрямок цієї реакції залежить від складу газової суміші і температури.

На поверхні розподілу відбуваються процеси адсорбції, хемосорбції вуглецю. Адсорбція представляє собою зосередження активних атомів на поверхні виробу. Вона буває фізичною і хімічною. Фізична адсорбція характеризується зчепленням адсорбційних атомів з поверхнею (адсорбентом), і для неї характерна зворотність процесу. При хімічній адсорбції (хемосорбції) утворюються сполуки близькі до хімічних. При накопиченні атомів насичуючого елемента на поверхні виробу їх дифузія в глиб виробів, можлива лише за умови розчинності дифундуючого елемента.

Технологічний процес цементації здійснюється нагріванням деталей в газовому середовищі, яке містить вуглець. Найпоширенішим способом цементації є газова цементація, де в якості насичуючого середовища використовують природний газ. При температурі 900–1100 °С у робочому середовищі печі газ розкладається з утворенням атомарного вуглецю, який дифундує в поверхневі шари деталі. Особливістю газової цементації є те, що утворення атомарного вуглецю відбувається внаслідок розкладання окису вуглецю та інших складових газу, таких як метан та інші легкі і важкі вуглеводи.

Змінюючи кількість та склад газів під час цементації, а також тривалість процесу, можна регулювати глибину цементованого шару і склад вуглецю у ньому.

Для отримання певної структури і механічних властивостей деталі після цементації піддають термічній обробці. Для усунення перегріву серцевини і розчинення цементитної сітки, яка знижує в'язкість цементованого шару, гартування проводять від температури 800–880 °С охолодженням у маслі з наступним низьким відпуском. Гартування дозволяє отримати в деталі нерівноважні структури, які мають особливі властивості. При гартуванні з аустеніту

утворюється метастабільна структура мартенситу. Мартенсит має високу твердість, яка пояснюється значним пересиченням кристалічної решітки заліза та значною кількістю дефектів, що виникають у процесі мартенситного перетворення.

Твердість мартенситу тим вища, чим більше в ньому вуглецю (рис. 3.5).

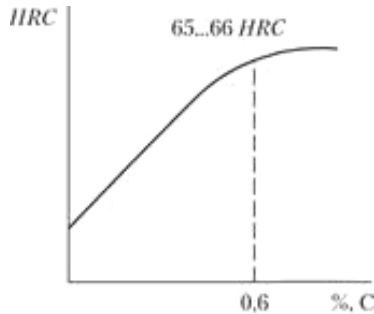


Рис. 3.5. Твердість мартенситу залежно від вмісту в ньому вуглецю

Висока твердість мартенситу пояснюється значними внутрішніми напруженнями в кристалічній решітці, зумовленими надмірно розчиненим вуглецем, подрібненням блокової структури його зерна та високою щільністю дислокацій. Природа зміцнення внаслідок мартенситних перетворень полягає у появі напружень другого роду, подрібненні і розорієнтуванні блоків мозаїки та у викривленнях кристалічної решітки, які виникають внаслідок укорінення атомів вуглецю.

Очевидно, що другий фактор проявляється тим сильніше, чим більше в сталі вуглецю. Якщо максимально досягнута твердість сталі з 0,45 % вуглецю сягає HRC 50, то при збільшенні вмісту вуглецю до 0,6 % значення найбільшої твердості досягають HRC 63–65. Якщо продовжувати збільшувати вміст вуглецю, то при концентраціях, які перевищують 0,8 % твердість загартованої сталі почне знижуватись внаслідок появи в структурі залишкового аустеніту.

Роль залишкового аустеніту, який дуже часто утворюється при гартуванні сталей, полягає в тому, що він знижує твердість, але підвищує міцність і в'язкість невідпущеної сталі. Мартенсит має найбільший об'єм з усіх структурних складових і викликає утворення у сталі значних внутрішніх напружень. Невисока міцність і низька в'язкість загартованої сталі практично виключають вико-

ристання деталей безпосередньо в загартованому стані. Як правило, всі деталі машин після гартування піддають відпуску, що дозволяє усунути підвищену крихкість сталі і зменшити чи повністю зняти залишкові напруження 1-го роду.

Основним процесом під час відпуску є розпад перенасиченого твердого розчину (мартенситу), які відбуваються при підвищенні температури нагрівання у визначеній послідовності: утворення відпущеного мартенситу (при 100–150 °С), розпад залишкового аустеніту на пересичений α -розчин і карбід заліза (при 200–260 °С), кінцевий розпад перенасиченого розчину з утворенням фериту і цементиту (при 240–400 °С), коагуляція карбідних часточок (≥ 400 °С).

При температурі відпуску до 300 °С відбувається збільшення міцності і границі пружності. Це пояснюється зняттям залишкових напружень 1-го роду. Твердість загартованої сталі при температурі відпуску 150–200 °С знижується не набагато (на 2–4 одиниці HRC). Ударна в'язкість, яка має дуже велике значення для експлуатації деталей, залишається дуже низькою при температурах відпуску до 350 °С.

Зміна структури і, відповідно, механічних властивостей загартованої і відпущеної сталі може відбуватись під впливом різних відхилень в режимі термічної обробки. Залишковий аустеніт в структурі знижує твердість і міцність загартованої сталі, цементитна чи феритна сітка, яка зберігається при неповному гартуванні, викликає різке зниження ударної в'язкості сталі.

Операція гартування вимагає швидкісного нагрівання для забезпечення температурного перепаду по перерізу виробів. Суттєво впливає на швидкість та рівномірність нагрівання та охолодження один з визначених технологічних факторів – коефіцієнт формомаси виробу, який виражається відношенням S/V , де S – загальна активна поверхня виробу або садки, V – об'єм того ж виробу або садки. Коефіцієнт формомаси характеризує ступінь схильності деталі до технологічного впливу: при однаковій інтенсивності енергетичної дії та однаковій теплопровідності та температуропровідності металу виробу чи садки з меншим коефіцієнтом формомаси нагрівається повільніше.

Більшість операцій термообробки проводять груповими методами, тобто вироби завантажують садками и передаточними партіями. Теплопередача в садці залежить від кількості і взаємного розміщення деталей. У великій садці при нерегламентованому їх

розкладанні (навалом), дуже складно виявити загальний коефіцієнт формомаси і точно визначити швидкість нагрівання і охолодження.

Фактори, які визначають час і рівномірність нагрівання і охолодження таких садок, дуже різні і їх так багато, що визначити характер зміни температури за часом просто неможливо, його можна виявити тільки дослідним шляхом.

Тривалість нагрівання визначається за формулою: $t = S k f L^w$, де S – загальна активна поверхня виробу, або садки; k – коефіцієнт форми, для циліндра – 1; f – фактор розкладки (його значення залежно від розташування виробів в печі) – 1,3 (в нашому випадку); L^w – коефіцієнт легування сталі – 0,8. Для пальця поршневого двигуна СМД час нагрівання буде дорівнювати $t = 20 \times 1 \times 0,8 \times 1,3 = 20$ хв.

Зменшення витрат металу при виготовленні заготовок обробкою тиском є ефективним способом формоутворення заготовок та значним джерелом економії металу. При виготовленні поршневих пальців дизельних двигунів використовують холодне пластичне деформування (ХПД), яке дозволяє здійснити глибоку пластичну деформацію без застосування спеціального обладнання високої потужності та забезпечити високу точність розмірів отриманих деталей, що зводить до мінімуму операції механічної обробки.

Додатковим резервом зниження матеріалоємності і підвищення надійності деталей виготовлених методом ХПД, може бути використане деформаційне зміцнення з утворенням термічно стійкої полігональної субструктури (субструктурне зміцнення). Можливість субструктурного зміцнення холоднодеформованих сталей при цементації була відмічена багатьма дослідниками. Однак в результаті сильної термічної активації ефект зміцнення серцевини цементованих сталей при цьому дуже низький. Більш суттєвого субструктурного зміцнення можна досягти при використанні низькотемпературних видів хіміко-термічної обробки наприклад, азотування. В цьому випадку для виготовлення поршневих пальців дизельних двигунів можна використовувати економно леговану сталь 18ХГТ так як вона має гарну деформаційну здатність при правильно проведеній підготовчій обробці.

Перед деформацією сталь 18ХГТ піддавали гартуванню та високому відпуску при 500 °С (стандартна обробка перед азотуванням). Деформацію проводять методом редукування на спеціальній установці. Іонне азотування проводять при температурі 500 °С в суміші 95 % N₂ + 5 % He. Азотування при 500 °С протягом чо-

тирьох годин безпосередньо після деформації супроводжується рекристалізацією металу серцевини.

Підвищити стійкість субструктури деформації проти рекристалізації за рахунок зниження рівня пружної енергії та утворення більш стабільних дислокаційних конфігурацій. Під час відпуску відбувається перебудова субструктури деформації по механізму полігонізації і закріплення сформованих границь дисперсними карбідами. Однак при визначенні температурних границь після деформаційного періоду не враховувався вплив деформаційного старіння сталей на процеси полігонізації і трансформації карбідної фази. Як відомо деформаційне старіння та полігонізація є конкуруючими процесами і старіння може затримувати чи навіть гальмувати полігонізацію. Ступінь впливу деформаційного старіння на полігонізаційні процеси залежить від складу сталі, її вихідної структури і типу субструктури деформації. Отже температурний режим стабілізуючого відпуску є визначальним параметром і повинен вибиратись з урахуванням перелічених факторів.

Встановлено, що при оптимальній температурі відпуску (300 °C) максимальна твердість досягається в зразках деформованих з ступенем 30 %. Підвищення ступеня деформації до 40 % знижує ефект зміцнення, що зумовлено великим запасом енергії (пружної) і в результаті цього, великим термодинамічним стимулом її релаксації.

Дослідження кінетики знеміцнення сталі 18ХГТ в різному субструктурному стані показало, що сталь яка була відпущена за оптимальним режимом, має найбільшу стійкість проти релаксації. Ефект зміцнення зберігається після витримки протягом 10 год при 500 °C, що дозволило в широких межах змінити тривалість іонного азотування. Сформована під час відпуску структура суттєво впливає на кінетику росту азотованого шару. Розвинута сітка полігонних границь є додатковими каналами для дифузійного відтоку атомів азоту від насиченої поверхні в глибину металу, що підвищує швидкість росту азотованого шару. Товщина шару в субструктурно зміцненій сталі 18ХГТ більша, ніж на вихідних і деформованих зразках. Властивості азотованого шару вищі: ефективна товщина збільшується більш ніж у 1,5 рази, поверхнева твердість – на 25 НV.

Аналіз порівняльних досліджень серійних поршневих пальців і дослідних зразків показав, що при близьких значеннях твердості поверхні і міцності серцевини, пластичність пальців із сталі 18ХГТ значно вища. Виявлено і більш високий рівень залишкових

стискаючих напружень, що позитивно впливає на циклічну міцність деталі.

Стендові дослідження на втому і стандартні дослідження на зносостійкість поршневих пальців з зовнішнім діаметром 45 мм і товщиною стінки 10 мм підтвердили ефективність запропонованого комбінованого способу зміцнення (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Результати визначення механічних властивостей пальців поршневих

Матеріал пальця	Твердість, HV	Межа міцності, σ_b , Н/мм ²	Залишкові напруження σ , Н/мм ²	Відносне видовження δ , %	N_p , 10 ⁵
12ХН3А	670–770	860–1000	640	4	6,23
	270–320				
18ХГТ	780–810	930–990	1200	6,3	7,59
	300–310				

Таким чином, реалізація субструктурного зміцнення дає можливість використати для виготовлення деталей цього типу економно леговану сталь 18ХГТ. Ця сталь може мати більш високий поріг холодноламкості у порівнянні з сталлю 12ХН3А. Однак, враховуючи, що деталі шатунно-поршневої групи працюють переважно в умовах підвищених температур, холодноламкість для них не є визначальним фактором. Крім того субструктурне зміцнення забезпечує зниження крихко-в'язкого переходу і підвищення параметрів тріщиностійкості, особливо при понижених температурах.

Запропонована технологічна схема отримання поршневих пальців для важконавантажених двигунів внутрішнього згорання включає підготовчу термічну обробку заготовок, отримання деталі методом ХПД, після деформаційний стабілізуючий відпуск та іонне азотування дозволяють замінити дорогу сталь 12ХН3А більш економно легованою 18ХГТ.

3.3.3. Використання термоциклічної обробки для підвищення експлуатаційних властивостей сталі 18ХГТ. Вибір марки сталі для виготовлення пальця поршневого та розробка технологічного процесу його змінення є відповідальним етапом в забезпеченні довготривалої роботи всієї поршневої групи. Відомо, що міцність, довговічність деталей особливо при знакозмінних навантаженнях та надійність в роботі значною мірою залежать від

прогартовуваності, тому склад сталей підбирається таким, щоб забезпечити високу прогартовуваність сталі.

Тривалий час для виготовлення пальців поршневих використовують сталь 12ХН3А, 20ХМ, 20Х, 20ХР та ін. Легуючі елементи хром, нікель, бор підвищують прогартовуваність сталі, забезпечують отримання дрібнозернистої структури насиченого шару та серцевини, збільшують роботу розповсюдження тріщини.

З великої кількості існуючих технологічних процесів поверхневого зміцнення для пальців поршневих переважно застосовують хіміко-термічну обробку – цементацію або азотування та наступне гартування з відпуском.

Цементація дозволяє збільшити вміст вуглецю в поверхневому шарі деталі до 0,9–1,1 %. Наступне гартування і низький відпуск забезпечують одержання необхідної твердості HRC 58–59 на поверхні та HRC 28–29 в серцевині. Цементація поршневих пальців підвищує зносостійкість у 2–8 разів, а межу витривалості у 2–3 рази. Цементація також забезпечує формування в поверхневому шарі стискаючих залишкових напружень, що підвищує границю витривалості у 2–3 рази. Нажаль, суттєвим недоліком цементації є ріст зерна серцевини деталей, що викликає зниження механічних властивостей.

Деталі, що піддають цементації, рекомендовано виготовляти із спадково-дрібнозернистих сталей з балом зерна аустеніту 6–8. Для подрібнення зерна серцевини деталей розроблена значна кількість режимів термічної обробки, які детально описані у [2]. Важливим є і ціна сталі, тому перевагу віддають сталям, які не містять дефіцитних дорогих легуючих елементів тому останнім часом найшли практичне використання сталі 20ХН, 20Х, 18ХГТ. Такі сталі більш дешеві, однак поршневі пальці із цих сталей мають нижчі експлуатаційні властивості і, насамперед, недостатню межу витривалості. Підвищення механічних характеристик цих сталей досягають впровадженням нових режимів термічної та хіміко-термічної обробки.

Нами запропоновано підвищення механічних характеристик сталей без нікелю впровадженням нових режимів термічної і хіміко-термічної обробки. Як показали проведені дослідження, сталь 12ХН3А може бути замінена на сталь 18ХГТ, якщо в технологічний процес обробки включити термоциклічну обробку.

Хром та марганець в цій сталі підвищують прогартовуваність, а марганець ще й мало впливає на кількість цементиту, подрібнює зерно, особливо в заєвтектоїдній та евтектоїдній зонах на-

сиченого шару та на розмір самих часточок цементиту. Марганець підвищує загартовуваність цементовано сталі.

Хром, крім підвищення прогартовуваності, зменшує товщину зон з надлишковими карбідами, підвищує максимальну твердість загартованого цементованого шару і підвищує міцність серцевини. Титан сприяє зменшенню величини зерна. Як правило, карбіди титану розміщуються по границям зерен, не розчиняються при високих температурах і затримують ріст зерна під час цементації.

За даними [12] сталь 12ХН3А (перерізом 60 мм) після термічної обробки за режимом: цементація, гартування, низький відпуск (Ц. 920–950 °С + Г. від 800–820 °С м + Нв. 160–180 °С повітря) має такі механічні властивості: $\sigma_m = 850$ МПа, $\sigma_s = 1000$ МПа, $\delta_5 = 12$ %, $\psi = 55$ %, КС = 120 Дж/см², твердість на поверхні НRC 63, а в серцевині НВ310.

Сталь 18ХГТ (перерізом 60 мм) після термічної обробки за режимом: цементація, подвійне гартування, низький відпуск (Ц. 920–950 °С + Г1. від 880–950 °С повітря + Г2. 870 °С, м + Нв. 200 °С, повітря) має такі механічні властивості: $\sigma_m = 900$ МПа, $\sigma_s = 1000$ МПа, $\delta_5 = 9$ %, $\psi = 50$ %, КС = 80 Дж/см², твердість на поверхні НRC 62, а в серцевині НВ300. Як бачимо, сталь 18ХГТ поступається сталі 12ХН3А тільки за показниками в'язкості. Відомо, що ударна в'язкість є найбільш структурно-чутливою характеристикою в'язкості. Отже, формуючи за допомогою ТЦО дрібнозернисту структуру з рівномірно розподіленими карбідами можна збільшити ударну в'язкість сталі 18ХГТ до необхідного рівня.

Термоциклічна обробка сталі полягає в багаторазовому повторному термічному впливі на неї прискореними нагріваннями і охолодженнями з підвищеними швидкостями. Головною характерною особливістю ТЦО сталі порівняно традиційними методами термічного зміцнення металів є відсутність витримок при досягненні потрібної температури нагрівання. Сприятливий вплив ТЦО на механічні властивості сталі забезпечується в основному завдяки структурним змінам, що відбуваються під час нагрівання та охолодження з великою швидкістю, коли негативний вплив температури на структуру металу практично відсутній.

Традиційні методи термічної обробки сталі не завжди дозволяють одержати бажану дрібнозернисту структуру. Основними перепонами є розмір вихідного зерна сталі, а також режим нагрівання під час термічної обробки, який передбачає повну фазову

перекристалізацію в аустеніт ($\text{P} \rightarrow \text{A}$), що зумовлює додатковий ріст зерна аустеніту. Охолодження при гартуванні повинне забезпечити якомога повніше перетворення аустеніту на мартенсит. При ТЦО в разі прискореного нагрівання сталі $\sigma \rightarrow \gamma$ перетворення відбувається швидше ніж при звичайному нагріванні, а інтервал температур, що відповідають критичним точкам A_{c1} та A_{c3} зменшується. За допомогою термоциклічної обробки вирішують такі важливі задачі, як підвищення надійності та працездатності деталей машин та вузлів тертя, а також заміна дорогої сталі більш дешевою.

Зразки сталі 18ХГТ у вигляді пластин ($30 \times 10 \times 5$) піддавали високотемпературній ТЦО, яка проводилась за наступним режимом: швидке нагрівання до температури повної аустенізації (880°C), швидке охолодження до 650°C , витримка за цієї температури (рис. 3.6). По закінченню витримки цикли повторюються. В останньому термоциклі проводили гартування з аустенітного стану (табл. 3.4, режим 2).

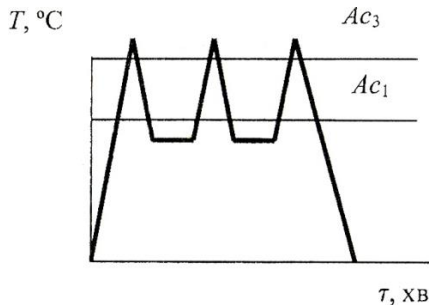


Рис. 3.6. Схема ТЦО сталі 18ХГТ

Таблиця 3.4

Режими термічної та хіміко-термічної обробки

Режим	Термічна обробка	Кількість циклів ТЦО	Номер зерна, бал	Розмір зерна, мкм
1	Вихідна структура після відпалу	Без ТЦО	4	0,032
2	ТЦО нагріванням до $A_{c3} + 50^\circ\text{C}$, охол. до 650°C , витримка 1 хв	1	4	0,030
		2	5	0,028
		3	6	0,02
3	Цементация 930°C + ТЦО	3	Поверхня 8	0,015
			Серцевина 6	0,021

4	Ц, 930 °С + ТЦО + Г.880 °С; М + Нв. 180 °С повітря	3	Поверхня 8	0,011
			Серцевина 6	0,015

Розмір зерна сталі після ТЦО оцінювали за ДСТУ 8972:2019 на мікроскопі ММР. Середній діаметр зерна d_m визначали за формулою $d_m = 1/\sqrt{m}$ і порівнювали з табличним.

Вихідна структура сталі ферит і перліт з незначною різнозернистістю, яка зумовлена наявністю окремих великих зерен фериту (рис. 3.7, а).

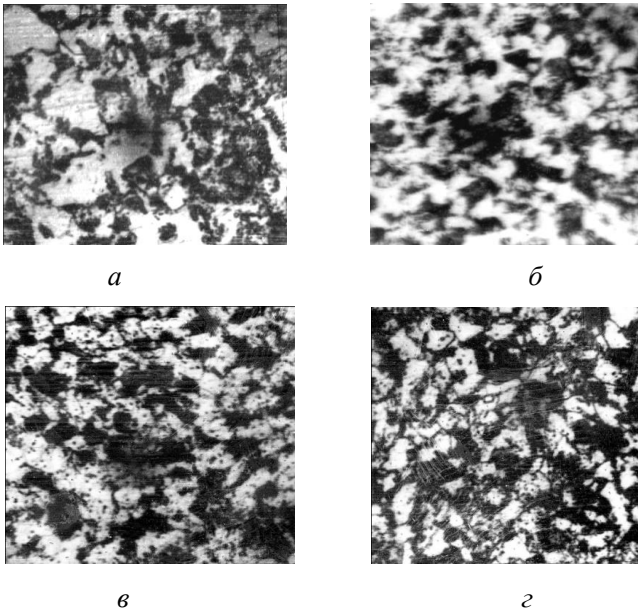


Рис. 3.7. Структура сталі 18ХГТ після термічної обробки:
а) вихідна; б) після одного циклу ТЦО; в) після двох циклів ТЦО;
г) після трьох циклів ТЦО

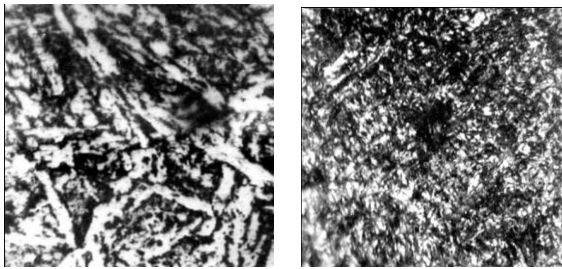
Після одного циклу ТЦО суттєвих змін в структурі не виявлено (рис. 3.7, б). Розмір зерна змінився з 0,032 до 0,030 мкм. Бал зерна не змінився. Після двох циклів ТЦО зерно зменшилось до 0,028 мкм, що дозволило бал зерна оцінювати як 5 (рис. 3.7, в).

Трициклова ТЦО забезпечує одержання зерна розміром 0,022 мкм, що відповідає балу 6 (рис. 3.7, г). За літературними джерелами [7] режим термічної обробки для поршневих пальців пови-

нен забезпечувати бал зерна не нижче 6. Отже для сталі 18ХГТ за три цикли ТЦО можна одержати рекомендовану структуру враховуючи, що поршневі пальці піддають цементації, а цементитна сітка, як відомо, значно зменшує опір крихкому руйнуванню, то усунення її і одержання структури з дрібними, рівномірно розміщеними часточками цементиту сприятиме підвищенню механічних характеристик сталі, особливо ударної в'язкості.

Зразки сталі 18ХГТ, оброблені за режимом (табл. 3.4, режим 3) піддавали трицикловій ТЦО. Це дозволило усунути цементитну сітку і зменшити зерно в поверхневому шарі до 0,015 мкм, що відповідає балу 8 (рис. 3.7).

ТЦО після цементації значно покращує також і структуру серцевини цементованих зразків. Зерно подрібнюється з 0,035 мкм до 0,026 мкм. Крім того, така обробка сприяє більш однорідному розподілу структурних складових (рис. 3.8).

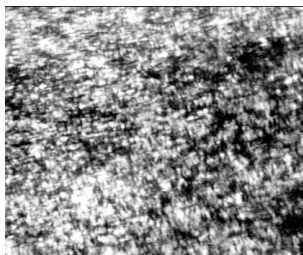


a

б

Рис. 3.8. Структура серцевини сталі 18ХГТ:
a) після цементації; *б*) після цементації і трициклової ТЦО

Після гартування та низького відпуску зразки мали структуру: на поверхні – дрібногочастий мартенсит відпуску з дрібними включеннями карбідів, а в серцевині сорбіт (рис. 3.9).



**Рис. 3.9. Структура поверхні сталі 18ХГТ
після цементації і три циклової ТЦО**

Одержані результати дозволили запропонувати режим 4 (табл. 3.4) для обробки партії пальців поршневих тракторних двигунів, які піддавали випробуванням на втому на машині EUS-20 за методом Локаті (навантаження збільшувалось східчасто). Цикл навантаження асиметричний з постійним коефіцієнтом асиметрії $R = 0,5$. Навантаження прикладали за схемою чистого згину в одній площині.

Втомну довговічність поршневих пальців оцінювали за числом циклів, яке витримав палець до повного руйнування. Кількість циклів до руйнування сягала $1,02 \times 10^6$, що відповідає ТУ.

Розроблений режим обробки сталі 18ХГТ, який передбачає цементацію при $950\text{ }^\circ\text{C}$ + ТЦО (трициклову) + гартування ($t_n = 880\text{ }^\circ\text{C}$) в маслі і низький відпуск ($t_n = 180\text{ }^\circ\text{C}$) дозволило сформувати дрібнозернисту структуру поверхневого шару і серцевини з номером зерна б та 8, відповідно.

За структурою та показниками механічних властивостей сталь 18ХГТ може бути рекомендована як змінник сталі 12ХН3А для виготовлення пальців поршневих тракторних двигунів.

3.3.4. Розробка режиму термоциклічної обробки для сталі 13Х

Отримання дрібнозернистої структури у вуглецевих сталей можливо за допомогою спеціальної термоциклічної обробки. Термічна обробка базується на використанні особливості кінетики росту аустенітних зерен при швидкому нагріванні сталей. Структурні перетворення при інтенсивному нагріванні відбуваються в інтервалі температур, які обмежені температурою початку (A_{c1}) і кінця (A_{cm}) $\alpha \rightarrow \gamma$ температурного перетворення. При досягненні температури A_{c1} з'являються перші дуже дрібні зерна аустеніту. Швидкість зародження зерен досить велика і основним є не допустити їх ріст. Послідовне нагрівання сталі до температур вищих за A_{c1} і охолодженням можна досягти повної рекристалізації сталі з утворенням дрібнозернистої структури. Структура пластинчатого перліту при охолодженні формується при температурах порядку $600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$. Подальше охолодження на повітрі не змінює структуру сталі. При прискорених нагріваннях у печі з швидкістю $50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$, для отримання дрібнозернистої структури ТЦО має складатись з 4–5-кратних нагрівань до температур на $30\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ вищих за A_{c1} з наступним охолодженням на повітрі до температур на $50\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$

нижчих за A_{c1} . Охолодження після останнього нагрівання – на повітрі до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ режим маятникової ТЦО показано на рис. 3.10.

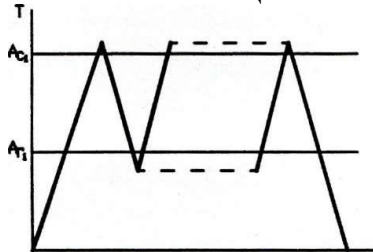


Рис. 3.10. Режим маятникової ТЦО

Технологічний процес прискореного режиму ТЦО для отримання структури зернистого перліту в вуглецевих сталях включає 3–4-кратне прискорене нагрівання до температур на $30\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище точки A_{c1} з наступним охолодженням спочатку на повітрі до температури на $30\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ нижче A_{r1} , короткочасна витримка і подальше охолодження у воді чи маслі [2].

Суть процесу структуроутворення полягає в тому, що перліт при охолодженні сталі із аустенітного стану формується в момент проходження точки A_{r1} . Як відомо, формування цементиту – процес дифузійний. Щоб утворилися пластинки цементиту, необхідне достатнє переохолодження і деякий час для дифузії. Процес формування перліту з пластинчатою формою цементиту закінчується при температурі на $80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ нижче A_{r1} . Отже, якщо з температур на $30\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ нижчих A_{r1} провести швидке охолодження, то повинна утворитись структура з переважно зернистою (сферичною) формою цементиту при охолодженні у воді тривалість охолодження невелика, тому при цьому не відбувається дифузійного формування пластинок цементиту. Виділення цементиту відбувається на існуючі і щойно створені центри кристалізації цементиту. Так можна отримати структуру, яка складається з фериту і значної кількості щойно створених центрів кристалізації цементиту. В цьому випадку обов'язковою умовою отримання дрібнозернистого перліту в сталі є не тільки правильний вибір температури, від якої потрібно проводити прискорене охолодження, але й короткочасність розпаду аустеніту на етапі повільного охолодження.

Для отримання в структурі цементиту не у вигляді пластинок, а для забезпечення дрібнозернистої структури, необхідне

виконання при охолодженні таких вимог: мале переохолодження аустеніту, що розпадається, при відносно швидкому його охолодженні та недостатня для дифузійного формування пластинчатого цементиту швидкість охолодження після $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення. Найбільш ефективно процес сфероїдизації цементиту відбувається при нагріваннях до температур $A_{c1} + 30$ °С.

За даними [16], чим більша швидкість нагрівання при ТЦО і менший перегрів над точкою A_{c1} , тим більш подрібненим буде зерно у вуглецевій сталі. Швидке нагрівання печі при ТЦО досягається завантаженням виробів у перегріту піч. Швидкість нагрівання до заданих температур буде тим вищою, чим більша температура печі і менша маса виробу. Оптимальними швидкостями нагрівання сталі є швидкості від 50 до 100 град./хв.

Інструментальні сталі після нормалізації мають практично однакову структуру – пластинчатого перліту. З метою прискореного отримання зернистого перліту розроблена технологія ТЦО сталі 13X (сталь для виготовлення лез).

Важливим фактором в ТЦО є швидкість нагрівання та охолодження. Залежно від цих параметрів формується потрібна дрібнозерниста структура. Зміна швидкостей відбувалась із застосуванням різних методів нагрівання, а саме: з використанням установки програмованого електроконтактного нагрівання і із застосуванням нагрівання в електричній вертикальній печі СШОЛ. Температурний контроль проводили за допомогою приладів КСП-4 та Щ-1451. Швидкість нагрівання змінювали від 1 до 5 °С/с, а швидкість охолодження від 0,5 до 5 °С/с. Мікроструктуру зразків вивчали на мікроскопі «Неофот-2». Механічні властивості сталей вивчали на стандартних зразках за стандартними методиками: випробування на розтяг за ДСТУ EN 10002-1:2006 твердість вимірювали на приладі ПМТ-3 – за ДСТУ ISO 6507-1:2007 та ДСТУ ISO 6507-4:2008.

Для вибору оптимального числа циклів n згідно з методикою, проводили ТЦО сталі 13X з різною кількістю циклів. Значення твердості вказують на те, що із збільшенням числа циклів до 5, мікротвердість зразків збільшується з 1200 до 2500 МПа при $n = 0$, 1, 2 до 3400 МПа при $n = 5$. Подальше підвищення кількості циклів не викликає збільшення значень H_{50} . Позитивним моментом є також і те, що при вимірюванні мікротвердості спостерігається менший розкид значень H_{50} , що свідчить про більшу стабільність і однорідність структури.

Сталь 13X, крім високого вмісту вуглецю, має в складі до 1 % хрому, завдяки якому змінюються критичні точки сталі. Максимальну температуру нагрівання визначали експериментально за кривою нагрівання (рис. 3.11). Для цього на одному із разків записували з допомогою самозаписуючого потенціометра криву нагрівання і охолодження виробу. При досягненні відповідних температур при нагріванні і охолодженні визначали тривалість технологічних операцій (рис. 3.12).

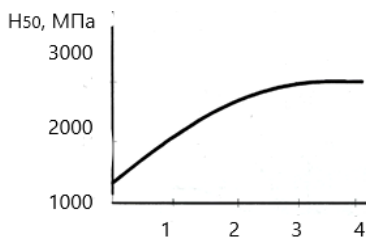


Рис. 3.11. Хід зміни температури виробу від часу нагрівання

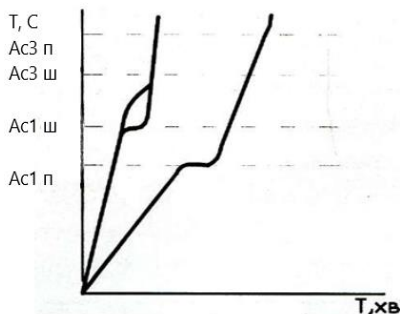


Рис. 3.12. Зміна температури при швидкому (*ш*) і повільному (*п*) нагріванні сталі:
1 – феритна; 2 – перлітно-аустенітна складові структури

Як уже було описано, процес ТЦО здійснювався з контролем нагрівань та охолоджень. Виходячи з цього A_{c1} для сталі 13X – 730 °C. Необхідно врахувати, що температура A_{c1} залежить від швидкості нагрівання. Чим більша швидкість нагрівання, тим вищі значення A_{c1} . Зміна A_{r1} залежно від швидкості охолодження має протилежну закономірність. Чим більша швидкість охолодження, тим нижче значення A_{r1} .

Металографічним аналізом простежена послідовність зміни структури сталі 13X після ТЦО. Вже після першого циклу нагрівання – охолодження відбулося перетворення деякої кількості залишкового аустеніту у відпущений мартенсит. При збільшенні кількості циклів до 5 практично весь залишковий аустеніт перейшов у мартенсит відпуску. Також зменшився розмір початкових карбідів, у результаті чого дисперсність структури збільшилась. Одночасно підвищилась однорідність розподілу структурних складових. Збіль-

шення числа термоциклів більше оптимального недоцільно, так як це не сприяє покращенню результату. На рис. 3.13, *a* показана залежність розміру карбідних частинок від кількості циклів. При термообробці розмір карбідних частинок зменшився більш ніж у 2 рази.

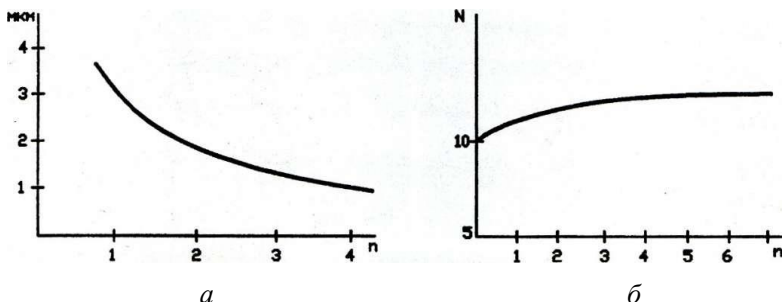


Рис. 3.13. Залежність розміру карбідних часточок від кількості циклів (*a*); залежність номера зернистості від кількості циклів ТЦО (*б*)

Швидкість нагрівання в експерименті змінювали від $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. При досить великих швидкостях нагрівання, які перевищували $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$, в структурі вуглецевої сталі зерна аустеніту не встигали утворюватись для подальшого розпаду і утворення максимально однорідної структури. Швидкість нагрівання нижча за $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ також негативно впливала на процес формування потрібної дрібнозернистої перлітної структури після завершення ТЦО. Найбільш позитивні результати, з точки зору структури і фізико-механічних властивостей, отримані при швидкості нагрівання $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Швидкість охолодження має ще більше значення для отримання дрібнозернистої рівномірної перлітної структури, так як вона впливає не тільки на подрібнення зерна, але і на сфероїдизацію і на зменшення розмірів карбідів. Сфероїдизація цементиту відбувалася із збільшенням числа термоциклів, в результаті чого пластинчастий цементит замінювався на цементит сферичної форми.

Найбільш ефективно процес сфероїдизації цементиту в сталі 13X відбувався при нагріваннях до температури $A_{c1} + 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($760\text{ }^{\circ}\text{C}$) і швидкості охолодження $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Збільшення її при ТЦО сталі 13X більше за $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ перешкоджало повній сфероїдизації і зменшенню розмірів карбідів. При збільшенні швидкості охолодження до $3\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ подрібнення структури не відбувалось.

Структурні зміни, а саме подрібнення зерна і зниження хімічної неоднорідності, які відбувалися при маятниковій ТЦО показані на рис. 3.14.

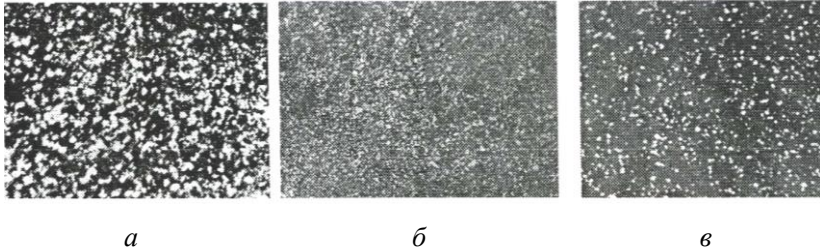


Рис. 3.14. Структурні зміни в сталі 13X при ТЦО (леза для гоління), $\times 800$:
а) вихідна структура; *б)* після 3-х циклів; *в)* після 6-ти циклів

На рис. 3.15 показана структура сталі 13X після ТЦО, яку досліджено з допомогою растрового електронного мікроскопу з використанням комп'ютерної обробки даних.

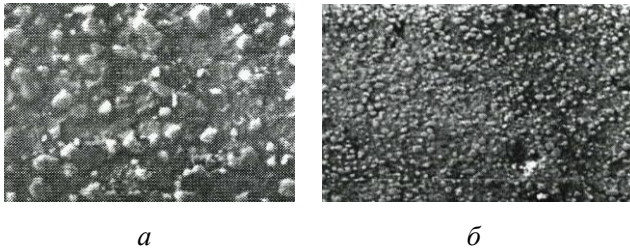


Рис. 3.15. Структурні зміни в сталі 13X після ТЦО, $\times 3000$:
а) вихідна структура; *б)* структура після 6-ти циклів

Встановлено, що розмір зерна в структурі сталі 13X зменшився з 10 балів початкової структури до 12 балів після 5 циклів термоциклічної обробки і в подальшому залишився без змін (рис. 3.15, б). Оцінка результатів впливу ТЦО дає можливість зробити висновок, що ТЦО для сталі 13X є перспективною з точки зору отримання більш однорідної структури.

Менш ефективною є ТЦО з точки зору покращення механічних властивостей і подрібнення карбідів. Якщо карбіди в початковій структурі є дуже нерівномірними за розмірами і максимальні їх розміри могли перевищувати 3 мкм, то після ТЦО карбіди за роз-

мірами стали більш однаковими, розподілилися в структурі більш рівномірно і мали максимальний розмір 1,5 мкм.

Механічні властивості сталі 13X, визначені при короткочасних випробуваннях на розтяг показали, що ТЦО забезпечує незначне збільшення пластичності (або ж на тому самому рівні) та підвищує опір пластичній деформації. В таблиці 3.5 подані результати механічних випробувань зразків, виготовлених із вихідної відпаленої стрічки для лез без ТЦО і стрічки, обробленої за різними режимами ТЦО. Оброблюваність сталі 13X після ТЦО на 25–30 % вища, ніж після відпалу.

Таблиця 3.5

Механічні властивості сталі 13X до і після ТЦО

Сталь	σ_s , МПа		σ_m , МПа		δ , %		ψ , %					
	520		365		30		61					
T, °C	ТЦО (3)				ТЦО (5)				ТЦО (6)			
	σ_s	σ_m	δ	ψ	σ_s	σ_m	δ	ψ	σ_s	σ_m	δ	ψ
	МПа		%		МПа		%		МПа		%	
670 ↔ 750	540	370	29	60	550	380	27	58	550	380	25	58
670 ↔ 760	550	380	32	65	575	405	34	67	580	410	34	65
670 ↔ 780	540	370	31	63	565	390	33	65	570	400	33	63
670 ↔ 800	510	350	28	60	500	340	27	60	500	345	27	60

Найбільш прийнятним режимом для сталі 13X є режим ТЦО (670–760 °C), який забезпечує оптимальні механічні властивості. Порівнюючи дані, представлені в таблиці 3.3, можна також зробити висновок, що перегрів навіть на 20–30 °C суттєво впливає на механічні властивості сталі, не забезпечуючи комплекс властивостей. Негативно впливає також і нагрівання до температур нижчих 760 °C.

3.4. Перспективи використання термоциклічної обробки

3.4.1. Використання термоциклічної обробки для удосконалення структури і властивостей зварних з'єднань. ТЦО може з успіхом застосовуватись у різних областях металообробки. Як свідчать дослідження, ТЦО є досить ефективним методом удосконалення структури і підвищення механічних властивостей зварних з'єднань, які одержані зварюванням плавленням. В роботі [16] ТЦО використовується як спосіб досягнення необхідного

комплексу механічних властивостей в зварних заготовках інструментальних сталей. Зварні з'єднання із сталей Р6М5 і 45 мають після зварювання високу твердість і практично не можуть бути оброблені ні різанням, ні пластичним деформуванням. Тому з метою підвищення пластичності таких зварних швів і для покращення оброблюваності, заготовки піддають відпалу при 1153 ± 10 К. Загальна тривалість відпалу сягає 12–18 годин в методичних чи 24–36 годин в шахтних печах. При такому тривалому впливі високої температури в шві зварного з'єднання формується феритний прошарок товщиною до 250 мкм, який є природнім концентратором напружень і маючи невисоку міцність негативно впливає на експлуатаційні характеристики інструмента. Проведення термоциклічного відпалу за режимом 1053–873 К, кількість циклів – 4, нагрівання в соляній ванні, охолодження на повітрі дозволило позбутися феритного прошарку і суттєво зменшити тривалість відпалу (тривалість одного циклу під час відпалу сягала 5–25 хв залежно від розмірів заготовок, об'єму ванни та інших факторів). В таблиці 3.6 наведені дані механічних властивостей зварних з'єднань, після звичайного і термоциклічного відпалу.

Таблиця 3.6

Механічні властивості зварних з'єднань

Вид зварювання	Властивість					
	σ_e	$\sigma_{0,2}$	σ_u	$\delta, \%$	$\psi, \%$	Твердість HRC
Зварювання тертям						
Звичайний відпал	664	541	1423	8,3	16,0	27–30
термоциклічний	685	576	1500	16,3	57,1	27–32
Контактне зварювання						
Звичайний відпал	624	503	1377	10,7	22,7	27–30
термоциклічний	708	586	1551	15,9	59,6	32–35

Зварювання плавлення труб із сталі 45 діаметром 219 мм з товщиною стінки 12 мм здійснювали пульсуючою дугою, яка забезпечувала циклічну зміну температури ВСП (підкритичні температури). Як такий режим впливає на розподіл сумарних (осьових і тангенціальних) напружень, що виникають після зварювання, визначено з допомогою рентгенівського методу, результат наведені в таблиці 3.7.

З таблиці видно, що багаторазове використання явища СП під час ТЦО (спосіб зварювання 1) сприяє суттєвому зниженню залишкових зварювальних напружень в найбільш небезпечних зонах зварного з'єднання – у шві і зоні термічного впливу. Отже, ТЦО може бути використана і для покращення фізико-механічних властивостей зварних з'єднань, отриманих зварюванням тиском з підігрівом (дифузійним зварюванням). Значне збільшення ефективного коефіцієнту дифузії під час ТЦО сприятиме усуненню основних дефектів таких зварних з'єднань як не провари, тріщини, пори.

Таблиця 3.7

Величина сумарних напружень після зварювання

Режим зварювання	Величина зварювальних напружень, МПа		
	Зони зварного з'єднання		
	Шов	Зона термічного впливу	Основний метал
Пульсуюча дуга з термоциклованням у температурній області СП	5,5	107	83
Пульсуюча дуга без термоцикловання в області СП	83	157,7	83
Неперервна дуга	83	225	83

Виконання зварювання тиском з підігрівом може відбуватись за умов циклічно змінної температури процесу. Пропонується такий поєднаний процес зварювання та ТЦО, який буде більш ефективним порівняно з ізотермічним процесом з'єднання в твердому стані. При ізотермічному процесі з'єднання в зоні шва внаслідок впливу постійної високої температури буде зростати зерно, що приведе до зниження міцності і пластичності шва і біля шовної зони. Поєднання процесів зварювання тиском з ТЦО забезпечує значне зниження енергозатрат і тривалості процесу зварювання за рахунок багаторазового проходження температурного інтервалу СП.

Поєднувати ТЦО можна і з обробкою тиском, в цьому випадку ТЦО відіграє роль попередньої операції для подрібнення зерна [15] та підвищення деформує мості матеріалу, і як процес, який здійснюється одночасно з обробкою тиском (багаторазове використання ефекту СП), і як заключна операція термообробки напівфабрикату (зниження залишкових напружень, удосконалення структури і підвищення його фізико-механічних властивостей). При проектуванні технологічного процесу, який базується на поєднанні ТЦО

з обробкою тиском, треба зважати на те, що саме термоциклювання може виконуватись без додаткового нагрівального обладнання – тільки за рахунок теплового ефекту деформації.

Досить ефективним шляхом використання ТЦО в практичних цілях є використання цієї обробки для підвищення деяких службових властивостей металевих матеріалів, таких як зносостійкість та корозійна стійкість. Підвищення зносостійкості інструментальних сталей і сплавів після ТЦО відбувається за рахунок значного подрібнення зерна, зменшення рівня внутрішніх напружень та підвищення міцності та в'язкості руйнування. Підвищення корозійної стійкості після ТЦО зумовлене зниженням залишкових напружень, тому корозія під напруженнями (в цьому випадку внутрішніми) буде повністю виключена при правильному виборі режимів ТЦО.

Основними дефектами, які виникають в зварних з'єднаннях через недосконалі технологічні режими дугового зварювання плавленням, є непровари, пори, гарячі і холодні тріщини. З перерахованих дефектів найчастіше виникають гарячі і холодні тріщини.

Гарячі або кристалізаційні тріщини утворюються в основному металі зварного шва в момент його твердіння, коли метал шва перебуває у двофазному стані (рідина + кристали) і має малу міцність. Чим більший інтервал кристалізації сплаву, тим більша ймовірність появи гарячих тріщин.

Холодні тріщини утворюються в зоні теплового впливу на швах при зварюванні сталей перлітного і мартенситного класів, якщо в процесі зварювання відбувається часткове або повне загартування металу в цих ділянках. Небезпечність холодних тріщин полягає в тому, що вони можуть розвиватися після вилежування зварної конструкції або в процесі експлуатації.

Вуглець і водень, які потрапляють із флюсів або атмосфери в метал шва, підвищують схильність сталі до утворення холодних тріщин [14].

Попередити і не допустити утворення холодних тріщин можна з допомогою ТЦО на прикладі сталі 15X5M. ТЦО призначена для одержання однорідної структури в шві і зоні термічного впливу багаторазовою фазовою перекристалізацією зварного з'єднання. ТЦО забезпечує більш глибоку і швидку релаксацію зварювальних напружень і дозволяє суттєво скоротити час витримки.

Призначення другої операції – короткочасного відпуску – це отримання оптимальних механічних властивостей з'єднання з одночасним зняттям залишкових термічних напружень. Для зварних з'єд-

нань з низьколегованих сталей таких як сталь 15X5M проводять СТО (суміщена термоциклічна обробка, яка передбачає зразу після ТЦО проведення операції витримки при температурі дещо нижче Ar_1).

При СТО змінними параметрами є: швидкість нагрівання і охолодження, число термоциклів, температура останнього циклу, від якої здійснюється нагрівання чи охолодження до температури відпуску, температура і тривалість витримки під час відпуску і швидкість охолодження від температури відпуску до кімнатної температури.

Для подрібнення грубозернистої структури в зоні термічного впливу вибирають прискорене нагрівання. З довідників відомо, що оптимальними швидкостями нагрівання для вуглецевих сталей є швидкості від 50 до 100 град/хв [2], а для середньолегованих сталей – від 100 до 150 град/хв.

Згідно з дослідженнями [1, 2], ефект СП при фазовому перетворенні спостерігається при нагріванні сталі 15X5M до температур, які перевищують точку Ac_1 . Для розвитку фазових перетворень нижня температура циклу повинна бути трохи нижче температури критичної точки Ar_1 (чи $M_n = 723$ К). Таке нагрівання забезпечує інтенсивну релаксацію напружень і практично не погіршує якість зварного з'єднання, так як не викликає окиснення і знеуглецювання з'єднання.

Температура відпуску не перевищує 1023 К, так як саме при цій температурі відбувається найбільш інтенсивна релаксація напружень, що буде сприяти усуненню напружень, що залишаються після термоциклювання. Крім того, при цих температурах досить інтенсивно відбуваються дифузійні процеси, які потрібні для отримання більш рівноважних структур.

Швидкість охолодження вибирається з урахуванням реальних умов проведення місцевої термічної обробки зварних з'єднань індукційним методом струмом високої частоти в промислових умовах. При термоциклюванні в температурному інтервалі Ac_1-Ar_1 нагрівання та охолодження з'єднання проводять під товстим шаром азбестової ізоляції (див. рис. 3.16. криві 1–2), або під електроізоляцією (див. рис. 3.13, крива 3), що забезпечує реалізацію фазових перетворень у верхньому районі температур. При ТЦО в інтервалі Ac_1-M_n (рис. 3.16, крива 4), охолодження проводять на повітрі під тонким шаром ізоляції, яка потрібна при індукційному нагріванні, що приводить до реалізації фазових перетворень в нижньому районі температур. Охолодження від температури відпуску проводять при вимкненому джерелі нагрівання.

Кількість термоциклів визначається експериментально за розміром зерна: подрібненню грубозернистої структури біля шовної зони і зниженню структурної неоднорідності зварного з'єднання. Оптимальним вважають таку кількість термоциклів, яка забезпечує структурну будову з'єднання, близьку до структури основного металу. Треба зважати на те, що значне подрібнення зерен погіршує деякі експлуатаційні характеристики зварного з'єднання. Недоцільне збільшення числа термоциклів вимагає збільшення економічних витрат та тривалості технологічного процесу.

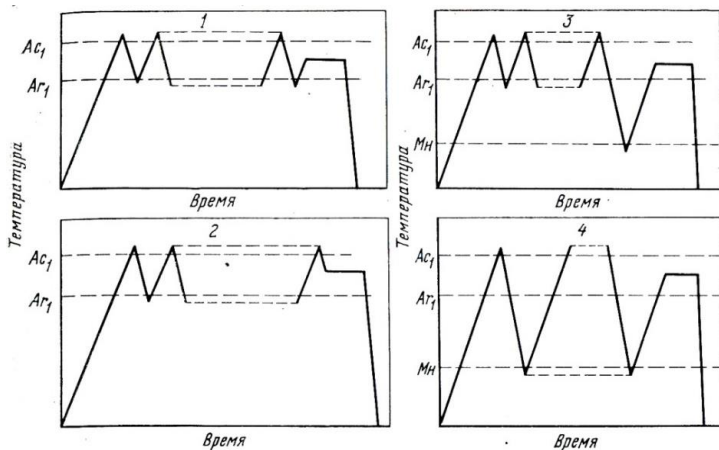


Рис. 3.16. Схема можливих режимів суміщеної термічної обробки зварних з'єднань сталей типу 15X5M

Час витримки на другій стадії СТО – під час відпуску – можна значно (у 2–3 рази) скоротити завдяки покращенню структурно-напруженого стану зварного з'єднання, що забезпечується першою операцією – термоциклюванням. Час витримки обмежили з 2,0–2,5 год до 20–50 хв залежно від присадного матеріалу, який використовується при зварюванні. Після СТО утворюється більш однорідна мікроструктура шва і зони термічного впливу, вона наближається до структури основного металу. Ступінь структурної неоднорідності різних зон з'єднання залежить від числа термоциклів. При збільшенні їх числа однорідність металу зварного з'єднання зростає. Триразове термоциклювання забезпечує в зоні термічного впливу мікроструктуру, майже ідентичну структурі основного

металу, зменшення чи збільшення кількості циклів негативно впливає на структуру зони термічного впливу: вона менш однорідна.

СТО зварних з'єднань за режимами 2–4 (рис. 3.16) порівняно з традиційною термічною обробкою (високим відпуском чи гартуванням з відпуском) впливає на метал зварного з'єднання більш позитивно. Після СТО покращуються механічні властивості внаслідок усунення грубозернистої структури зони термічного впливу та виділення дисперсних карбідів [2].

3.4.2. Використання ТЦО для обробки кольорових сплавів. Покращити властивості сплавів на основі міді та марганцю, які мають високі показники внутрішнього тертя і задовільні механічні властивості і використовуються як конструкційний матеріал для поглинання шуму та вібрацій, також можна проведенням ТЦО. Завдяки чому отримують більш дрібнозернисту, ніж після одноразової термічної обробки, однорідну структуру, що впливає на характер мартенситного зсуву Cu–Mn сплавів і покращує рівень їх демпфуючих властивостей [7]. Ефективним є використання термоциклічної обробки для підвищення механічних властивостей силумінів (типу АЛ2). Механічні властивості силумінів (сплавів алюмінію з кремнієм) залежать від форми виділень кремнієвої фази евтектики і площі, яку вона займає. Чим кругліші часточки цієї фази і меншим є їх переріз, тим вищі механічні властивості сплаву. Звичайні режими термічної обробки силумінів не дозволяють суттєво підвищити механічні властивості. Причиною цього є відсутність в складі силумінів елементів, які утворюють зміцнюючі фази та при термічній обробці не забезпечується достатня ступінь коагуляції і сфероїдизації кремнієвої фази внаслідок малої швидкості «розчинення → виділення».

Сфероїдизація голчатої кремнієвої фази досягається термоциклічною обробкою. ТЦО вилівок із силумінів проводять за такою схемою: $500 \rightarrow 20 \text{ }^\circ\text{C}$ чи $550 \rightarrow 20 \text{ }^\circ\text{C}$ з числом циклів $n = 3, 5, 7$ витримка 10 хв при верхній температурі (T_g) і нижній (T_n) температурах і охолодженням від T_g в останньому циклі на повітрі чи у воді. Кращі показники механічних властивостей вилівки показали після охолодження у воді (міцність $\sigma_g = 1490$ МПа, твердість НВ 56). Після ТЦО з $n = 3$ утворюється найбільш дрібнозерниста евтектика.

Література до розділу

1. Федюкин В. К. Термоциклическая обработка металлов и деталей машин / В. К. Федюкин, М. Е. Смагоринский. – Л., 1989. – 255 с.
2. Федюкин В. К. Термоциклическая обработка: технология. Структура и свойства металлических материалов / В. К. Федюкин. – 1991. – 309 с.
3. Норхуджаев Ф. Р. Термоциклическая обработка (ТЦО) нетеплоустойчивых инструментальных сталей / Ф. Р. Норхуджаев, Д. М. Эргашев // *Universum: технические науки*. – 2020. – 11 (80). – URL : <https://7/universum.com/ru/tech/archive/tem/10923>.
4. Бердиев Д. М. Обеспечение работоспособности деталей сельскохозяйственного машиностроения методом термоциклической обработки / Д. М. Бердиев, М. А. Умарова // 7-я Междунар. науч.-практ. конф. : сб. науч. тр. – Омск, 2018. – С. 7–12.
5. Пат. С21D1/78. Способ термоциклической обработки инструментальной стали / А. М. Гурьев, Г. А. Околович, Д. П. Чепрасов, С. А. Замляков ; заявник і патентовласник Алтай. гос. техн. ун-т им. И. И. Ползунова. – заявл. 06.05.1998 ; опубл. 10.06.1999.
6. Пат. С21D1/18. Спосіб термоциклічного оброблення сталі з оберненим мартенситним перетворенням / В. Ю. Данільченко, В. Й. Бондар, Є. М. Дзевін ; заявник і патентовласник Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. – № 94485 ; заявл. 16.06.2014 ; опубл. 10.11.2014, Бюл. № 21.
7. Пат. С21D1/00. Спосіб термоциклічного відновлення поршневих пальців двигунів внутрішнього згорання / Ю. М. Коровайченко, В. В. Коровайченко, М. І. Черновол ; заявник і патентовласник Кіровоград. ін-т сільськогосп. машинобудування. – № 29175 А ; заявл. 22.01.1998 ; опубл. 16.10.2000, Бюл. № 5.
8. Застосування йонно-плазмового термоциклічного азотування для підвищення зносостійкості високолегованої сталі / Б. А. Ляшенко, А. В. Рутковский, О. Ю. Кумуржі [та ін.] // *Вісник ЖДТУ*. – 2015. – № 3 (74). – С. 28–33.
9. Дробот О. С. Використання ТЦО для підвищення експлуатаційних властивостей сталі 18ХГТ / О. С. Дробот, С. Я. Підгайчук, О. С. Вахнюк // *Проблеми трибології*. – 2008. – № 1. – С. 39–42.
10. Афтандіянц Є. Г. Матеріалознавство: підручник / Є. Г. Афтандіянц, О. В. Зазимко, К. Г. Лопатьмо. – Херсон – Київ, 2013. – 612 с.
11. Матеріалознавство : підручник / за ред. С. С. Дяченко. – Харків : ХНАДУ. 2007. – 440 с.
12. Мохорт А. В. Термічна обробка металів : навч. посіб. / А. В. Мохорт, М. Г. Чумак. – Київ : Либідь. 2002. – 512 с.

13. Химико-термическая обработка металлов : учеб. пособ. / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – М. : Metallurgiya, 1985. – 256 с.
14. Дробот О. С. Термічна обробка зварних з'єднань : конспект лекцій / О. С. Дробот, О. П. Бабак. – Хмельницький, 2002. – 38 с.
15. Термоциклическая обработка сталей, сплавов и композиционных материалов / А. С. Тихонов, В. В. Белов, И. Г. Леушин [и др.]. – М. : Наука, 1984. – 186 с.
16. Структурообразование в эвтектоидных сталях при термоциклической обработке / В. Г. Кряжев, К. П. Гуров, О. К. Белоусов и др. // Физика и химия обработки материалов. – 1988. – № 6. – С. 81–86.

Розділ 4.
**ПІДВИЩЕННЯ ЗНОСОСТІЙКОСТІ
ТЕХНІЧНИХ ТРИБОСИСТЕМ
ЗАСТОСУВАННЯМ ТИТАНУ ТА ЙОГО СПЛАВІВ**

4.1. Характеристика властивостей титану та його сплавів

Серед матеріалів сучасної техніки важливе місце займають титанові сплави завдяки унікальному співвідношенню фізичних, хімічних, механічних і технологічних властивостей титану: високої температури плавлення, корозійної стійкості, немагнітності, низького модуля пружності, порівняно високої міцності, малого коефіцієнта термічного розширення та іншими. Із всіх переваг титанових сплавів особливо необхідно відзначити найбільш високу питому міцність серед металічних матеріалів і високу корозійну стійкість у сурових атмосферних умовах і хімічно активних середовищах.

В наш час збільшилася роль титанових сплавів як високоміцних матеріалів у різних сферах промисловості. Використання цих матеріалів відкриває великі можливості при розробці нових технологічних процесів і виробів. Однак більш широкому застосуванню титанових сплавів значною мірою перешкоджають їх низький опір абразивному і ерозійному зношуванню та схильність до схоплювання при роботі у вузлах тертя. У зв'язку з цим актуальною є проблема розробки методів поверхневого зміцнення цих матеріалів при збереженні їх механічних властивостей на необхідному рівні.

Термічна обробка не забезпечує ефективного поверхневого зміцнення. Вирішення цієї проблеми шляхом нанесення надійних зносостійких покриттів нашоувхується на суттєві труднощі через велику хімічну спорідненість титану до кисню. Наявність оксидної плівки з низькою поверхневою енергією на поверхні сплавів знижує адгезію різного роду покриттів і змазок.

Різні недоліки, які характерні методам зміцнення поверхні титанових сплавів, таких як нанесення гальванічних покриттів, бурвання, альфірування, цементації, обмежує їх використання у про-

мисловості. Із всіх існуючих сьогодні видів хіміко-термічної обробки (ХТО) титанових сплавів найбільш ефективним є процес газового азотування. На відміну від сталей, азотування яких проводять як в газових, так і в рідинних середовищах, титанові сплави слід азотувати тільки в газових середовищах. Більшість перших досліджень проводились в атмосфері аміаку, що небажано, так як відбувається одночасне насичення поверхні воднем, а це призводить до додаткового окрихчення азотованих виробів. Розроблені процеси азотування титану та його сплавів в азоті високої чистоти і в суміші азоту з аргоном при пониженому тиску.

Однак традиційне газове азотування – дуже довготривалий процес (більше 30 год) і відбувається при високих температурах (від 950 °С до 1470 °С), що призводить до збільшення структурних складових, і як наслідок, до зниження конструкційної міцності титанових виробів. Одним із шляхів інтенсифікації процесу газового азотування є проведення його в тліючому розряді. При цьому виключаються і багато інших недоліків, які характерні традиційному газівому азотуванню.

Пропонована технологія азотування в тліючому розряді передбачає використання низькотемпературних параметрів процесу, котрий проводиться в газовому середовищі в умовах електричного розряду. Наявність в газовому середовищі дифундуючих, інертного та коригуючих компонентів, склад яких можна змінювати, у тому числі і оперативно в ході процесу, дозволяє за допомогою параметрів процесу (напруженості поля, тиску суміші та парціальних тисків компонентів, температури) активно та цілеспрямовано впливати на формування структури поверхневого шару титанових сплавів залежно від умов застосування виробів.

Титан сріблясто-білого кольору з малою щільністю (4,5 г/см³) та високою температурою плавлення (1672 °С) [1, 2]. Титан має дві алотропічні модифікації: до 882 °С – існує α -титан (щільність 4,505 г/см³) з ГЦК ґраткою, та β -титан (при 900 °С щільність 4,32 г/см³) з ОЦК ґраткою [1–3]. У металургійній промисловості титан виготовляють у вигляді губки, яку на машинобудівних заводах переплавають, отримуючи технічний титан або легують різними елементами, отримуючи той чи інший титановий сплав. Титанові сплави характеризуються високою температурою плавлення, високою пластичністю, високою стійкістю до корозії, немагнітністю, низьким модулем пружності, високою теплоємністю, малою теплопровідністю та малим

коефіцієнтом термічного розширення. Так, промислові титанові сплави із $\sigma_e = 1000\text{--}1100$ МПа мають питому міцність у 1,7 разів більш високу, ніж сталі такої міцності. Таким чином, заміна титановими сплавами інших матеріалів, особливо сталевих, дає значну економію в масі конструкції і підвищує довговічність деталей при їх експлуатації.

Для отримання сплавів титан легують Al, Mo, V, Mn, Cr, Sn, Fe, Zr, Nb, а також у невеликій кількості Si. Легуючі елементи мають великий вплив на температуру поліморфного перетворення. Елементи, які підвищують температуру поліморфного перетворення (Al, O, N) стабілізаторами. Усі промислові сплави титану, як правило, містять Al, який підвищує межу міцності, але зменшує пластичність сплавів [5].

Існуючі титанові сплави розділяють на сплави з низькою (BT 1, BT 10, Bt 100), середньою (OT 4, At 3, BT 5–1), підвищеною (BT 5, BT 6, AT 6, BT 20) і високою міцністю (BT 31, BT 8, BT 9, BT 22, BT 18, BT 14, BT 16). За структурою розділяють α -, ($\alpha + \beta$)- та β -сплави титану. Сплави з α -структурою (BT 10, OT 4, BT 5, BT 20) характеризується високою термічною стабільністю і доброю зварюваністю, великою теплоємністю. Вони не зміцнюються термообробкою. Їх особливість – схильність до водневої крихкості. Сплави з ($\alpha + \beta$)-структурою (BT 3 – 1, BT 8, BT 9, BT 6, BT 22 та ін.) містять поряд з Al, який є α -стабілізатором, перехідні метали, які підвищують стабільність β -фази і які дозволяють фіксувати її при кімнатній температурі. Ці сплави відрізняються хорошим співвідношенням механічних і технологічних властивостей, але вони проявляють занижену термічну стабільність і характеризуються поганою зварюваністю. Сплави з ($\alpha\text{--}\beta$)-структурою зміцнюються гартуванням і старінням. Позитивною властивістю усіх сплавів є відсутність водневої крихкості при динамічних навантаженнях.

Однофазні β -сплави практично не використовуються в машинобудуванні, так як для отримання стійкої β -структури вони повинні бути леговані великою кількістю гостродефіцитних β – стабілізаторів (V, Mo, Nb, Ta), які характеризуються високою густиною і, таким чином, низькою питомою міцністю. При взаємодії титанових сплавів з азотом, формується шар, що складається з нітридної (MeN) та газонасиченої (Me(H) зон. Азот здатний розчинятися в α - і β -модифікаціях титану, а також утворювати з ним δ - та ε -нітриди. Підвищуючи температуру поліморфного перетворення титану, азот

значно розширює зону існування α -фази і є α -стабілізатором. Максимальна розчинність азоту в α -титані складає біля масових часток 6,85 %. При температурах, нижче за 1050 °С, розчинність азоту в α -титані зменшується, менша вона і при перитектичній температурі (2020 °С) складає лише масових часток 1,9 %. Як і всі домішки втілення, азот суттєво впливає на механічні властивості титану та його сплавів [6]. При цьому, у порівнянні з іншими домішками (киснем, вуглецем і воднем) вплив азоту найбільш вагомий.

Азот підвищує міцність та крихкість титану та знижує його пластичність. Вже при вмісті масових часток 0,105 % азоту тимчасовий опір руйнування титану складає 842 МПа, що на 203 МПа вище, ніж при звичайному вмісті азоту (масових часток 0,035 %). Зміцнювальна дія азоту на титан зберігається і при підвищених температурах. Хоча різниця значень тимчасового опору руйнуванню і відносного видовження сплавів титану з азотом різної концентрації при підвищенні температури і зменшується, але до 400 °С залишається досить суттєвою. При температурах від 500 °С до 600 °С ця різниця практично падає до нуля і властивості титану з різним вмістом азоту стають однаковими. Особливо сильним є вплив азоту на пластичність титану. Внаслідок сильної окрихчуючої дії азоту допустимий вміст його в титані і титанових сплавах менший за відповідну кількість кисню (0,15 %) і складає не більше 0,05 %. Проте це не заважає використовувати азот для поверхневого зміцнення титану. Збільшення вмісту азоту в сплавах суттєво відбивається на мало цикловій втомі, знижуючи довговічність зразків. Модуль пружності титану мало змінюється при збільшенні вмісту азоту.

Система «титан–азот» характеризується широкою областю гомогенності δ твердих розчинів на основі нітриду титану TiN. При стехіометричному складі TiN містить 22,6 % азоту і має високу температуру плавлення (2950 °С \pm 50 °С). Кристалізуючись в кубічній системі (просторова група Fm $\bar{3}$ m), нітрид титану має гранецентровану кубічну ґратку типу NaCl з періодом $a = 4,249 \pm 0,002$ Å. Зміна концентрації азоту в усій області його гомогенності виливає на фізико-хімічні властивості нітриду, що дуже суттєво для його практичного використання. Мікротвердість чистого нітриду титану, близького до стехіометричного складу, порівняно невелика (~13,5 ГПа) і зростає із зменшенням вмісту азоту (тобто із збільшенням концентрації азотних вакансій) в межах зони гомогенності TiN_x [7, 25, 28]. Зменшення мікропластичності TiN з зростом концентрації азотних

вакансій зумовлено зниженням рухливості дислокацій за рахунок їх взаємодії із структурними вакансіями. Нітрид титану – прекрасний провідник електрики; його електроопір менший за електроопір чистого титану при 0 °С. Електричні і магнітні властивості нітриду титану дають підставу відносити його швидше до металів, ніж до хімічних сполук.

4.2. Методи і технології поверхневого зміцнення титану та сплавів на його основі

Для покращення поверхневих властивостей титанових сплавів існує цілий ряд методів і технологій, такі як нанесення гальванічних покриттів, альфування, борування, цементація, оксидування і науглецювання, методи хімічного (CVD) та фізичного (PVD) осадження, газове та іонне азотування, лазерна обробка та ін.

Реалізувати процес зміцнення поверхні титану та сплавів на його основі можна або шляхом нанесення зносостійкості покриття на поверхню металу, або шляхом формування на поверхні сполук титану з іншими елементами в процесі обробки.

На сьогоднішній день існує велика кількість методів зміцнення титану та сплавів на його основі, серед яких найбільш використовуються газове азотування, іонна імплантація, лазерне азотування, плазмове азотування [22], а також методи хімічного та фізичного осадження. Кожний метод має свої переваги та недоліки. Розглянемо усі методи більш детально.

Класичне газове азотування широко використовується в хіміко-термічній обробці для покращення поверхневих властивостей титанових сплавів [23, 24]. Це дифузійний метод, що підвищує мікротвердість цих сплавів. Газове азотування – процес довготривалий (більше 30 год) і відбувається при високих температурах, що призводить до зниження конструкційної міцності матеріалів [25]. Ґрунтовний огляд наукових робіт в області газового азотування наведений в працях Ю. М. Лахтіна і Я. Д. Когана [26, 27], Федірко В. М. та Погрелюк І.М. [28]. На утворення шару значний вплив має склад газового середовища. Додаток аміаку при газовому азотуванні підвищує швидкість росту нітридного шару. Підвищення тиску газового азотування дозволяє підвищити інтенсивність азотування титанових сплавів [29].

У роботі [30] було проведено детальне дослідження титанових сплавів (Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-4V та Ti-10V-3Fe-3Al) після газового азотування. Газове азотування проведено при температурах 750 °C, 850 °C, 950 °C та 1050 °C в середовищі чистого азоту N₂ з метою вивчення впливу газового середовища на фазову модифікацію, мікроструктуру та зміну поверхневої мікротвердості титанових сплавів. В результаті було показано, що фазовий склад поверхні після газового азотування має фази α -Ti(N, O), TiN та TiO₂. Оксид титану формується лише на поверхні зразка. Мікроструктура поверхні азотованих сплавів при температурі нижче β -поліморфного перетворення для різних періодів часу азотування однорідна та гомогенна. З підвищенням температури мікроструктура змінюється нерівномірно. Ці відмінності виникають внаслідок $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перетворення, що з'являється при високих температурах азотування. Мікротвердість зростає із підвищенням температури та тривалості азотування. Газове азотування підвищує поверхневу шорсткість і вона зростає із збільшенням часу азотування. Значних змін поверхневої шорсткості за температур 950 °C та 1050 °C немає.

Оскільки швидкість дифузії азоту в титані відносно низька, то для отримання шару достатньої товщини потрібна висока температура азотування. Титанові сплави зазвичай азотують при температурах від 800 °C до 950 °C. При цих температурах більшість легуючих елементів переходить у розчин. Після азотування знижується статична міцність і вібростійкість титанових сплавів. Запобігти зниженню характеристик їх міцності внаслідок високотемпературного азотування, тобто відновити властивості серцевини, можна за рахунок наступних заходів [28]:

- зниження температури азотування до температури області старіння;
- суміщенням азотування з дифузійним відпалом та наступним старінням;
- використанням дифузійного відпалу з наступним старінням після азотування.

Метою створення нових методів азотування було усунення або зменшення недоліків, які властиві цьому процесу: висока крихкість поверхневого шару, більш довготривалий процес насичення [31]. До нових методів модифікації поверхні відносяться методи із застосуванням висококонцентрованих джерел енергії: іонної імплантації, лазерного легування, лазерної термообробки, осадження в вакуумі PVD, CVD, азотування в тліючому та дуговому розрядах.

Одним з перспективних методів поверхневого зміцнення титанового сплаву є іонна імплантація [32–38]. Процес іонної імплантації дозволяє змінювати фізико-хімічні, механічні і експлуатаційні властивості поверхневих шарів матеріалу. Важливою перевагою такої обробки при високій щільності струму є нагрівання поверхні до температур від 400 °С до 600 °С, що забезпечує ефективний дифузійний перерозподіл впроваджених атомів із отриманням глибоких модифікованих шарів при енергії іонів порядку декількох електрон-вольт.

Для модифікації поверхні титанового сплаву ефективно використовувати комбіновану дію високо енергетичних і низько енергетичних атомів азоту. Дана обробка характеризується наступними параметрами процесу: опромінення високо енергетичними іонами азоту відбувається з енергією порядку декількох десятків кілоелектрон-вольт, опромінення інтенсивним потоком низько енергетичних іонів відбувається з енергією порядку декількох сотень еВ, щільність потоку іонів при цьому складає близько 10^{17} см⁻² с⁻¹, а доза опромінення близько 10^{20} см⁻² [64].

Переваги іонної імплантації [34] полягають у збільшенні розчинності в твердому стані, незалежності утворення сплавів від констант дифузії, можливості швидкої зміни складу сплаву, незалежності від процесів, що проходять в об'ємі матеріалу, можливості процесу при низьких температурах, незначній зміні розмірів оброблюваної деталі, відсутності проблеми адгезії, тому що не існує яскраво вираженої поверхні розділу, контрольованій глибини розподілу концентрації, вакуумній чистоті, високій контрольованості і відтворюваності.

Іонна імплантація добре поєднується з іншими плазмово-іонними методами обробки, такими як різні види напилювання (магнетронне, вакуумно-дугове), плазмово-термічні методи, іонне азотування. У роботі [35, 36] порівнюється вплив іонної імплантації азоту, вуглецю та суміші азоту з вуглецем. Після іонної імплантації спостерігається висока концентрація азоту в поверхневих шарах по товщині до 0,32 мкм. Показано, що навіть відносно мала наявність азоту (близько 0,05 %) достатня для утворення поверхневих шарів. Встановлено, що іонна імплантація призводить до протікання на поверхні титанових сплавів хімічних реакцій і радіаційно-прискорених дифузійних процесів, утворення оксидних шарів завтовшки від 0,7 до 0,2 нм, оксидних дискретних виділень, карбідів, нітридних

фаз, пересичених твердих розчинів впровадження глибиною до 0,75 нм, впровадження іонів на глибину до 0,4 нм, утворення дрібнодисперсних виділень високоміцних фаз (TiN, TiC) у вигляді сітчастого каркаса і розвинутої структури дислокації на глибину до 80 мкм з частковим зміцненням зерен [37, 38].

Головним недоліком іонної імплантації є обробка тільки тієї частини поверхні зразка, яка знаходиться безпосередньо у зоні дії пучка іонів. Іонною імплантацією важко обробляти зразки зі складними поверхнями. Обмежуючим фактором використання іонної імплантації є неглибоке проникнення іонів, проте в певних ситуаціях вплив імпантованих іонів проявляється на глибині значно більшій, ніж область початкового розподілення. Крім вказаних недоліків метода фактором, що стримує застосування іонної імплантації, є відносно дороге устаткування.

Лазерне легування. Зміцнення титанових сплавів при взаємодії лазерного випромінювання можливо як за рахунок формування метастабільних фаз в процесі гартування і наступного старіння (у випадку обробки без оплавлення поверхні), так і за рахунок легування (при обробці з оплавленням поверхні) [39]. Дифузійне насичення металу при дії лазерного випромінювання являє собою взаємодію киплячого шару рідкого металу з хімічно активною плазмою, що виникає на поверхні [40]. Враховуючи, що коефіцієнт дифузії азоту в рідкому титані значно вищий, ніж в твердому [41], то лазерне азотування дозволяє одержати більш високу концентрацію азоту, суттєво скоротити час обробки.

Лазерна поверхнева обробка дозволяє зміцнювати титанові сплави. Степінь зміцнення зумовлена вибором легуючих елементів обмазок при інших рівних умовах. На поверхні зразків при лазерному опроміненні формується зміцнений шар, що має достатню велику глибину (від 70 мкм до 100 мкм) і твердість, що перевищує твердість вихідного металу в 1,6 разів, що обумовлено концентраційною і морфологічною неоднорідністю твердих розчинів, утворенням мартенситної α' -фази, насиченням сплаву азотом і киснем із повітря і покриття [42].

Із застосуванням лазерної термічної обробки зносостійкість титанових сплавів може бути підвищена від 1,3 разів до 5 разів в залежності від складу сплавів [43]. Поверхня титану та сплавів на його основі зміцнюється шляхом лазерного азотування з оплавленням, при цьому твердість підвищується до HV 1250 [44]. При

азотуванні без проплавлення поверхні утворюється шар TiN з HV 2000 [45], тобто твердість поверхні підвищується майже вдвічі.

Використання активних газів, а також нагрів металу до температури, що перевищує температуру плавлення, призводить до розчинення газів у розплаві і їх хімічній взаємодії. Високі тиски викликані необхідністю створювати плазму оптичного пробою поблизу поверхні металу при використанні лазера з невеликою довжиною хвилі (наприклад, неодимові ОКГ з $L = 1,06$ мкм). При лазерній взаємодії на матеріал на його поверхні можуть утворюватися з'єднання, властивості яких суттєво відрізняються від аналогічних, що отримані іншими методами [46]. У роботі [47] запропонована модель розвитку фазового перетворення у процесі лазерної термообробки, що дозволяє із достатньою точністю розрахувати кінетику $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перетворення і гомогенізації β -фази в титанових сплавах з різним ступенем дисперсності вихідної структури.

Найбільше збільшення мікротвердості та глибини проникнення легуючих елементів в титан, що призводить до покращення фізико-механічних властивостей поверхневих шарів, спостерігається у режимі оплавлення при найменших швидкостях переміщення лазерного променя по поверхні [48]. Обробка у струмені технічного азоту підвищує мікротвердість поверхні оплавленого шару, наприклад сплаву OT-4, до $HV_{50} = 800\text{--}1600$, що говорить про можливість азотування титанових сплавів таким способом. Зона оплавлення має підвищене травлення порівняно з другим шаром – зоною термічного впливу [49].

Лазерне легування титану залізом та нікелем при підвищенні швидкості переміщення лазерного променя веде до вирівнювання однотипності структури і дозволяє отримати відносно рівномірну дрібнодисперсну структуру з покращеними фізико-механічними властивостями [50]. У роботі [51] продемонстрована можливість легування титана в азоті при нормальному тиску утворенням азотованого шару товщиною до 200 мкм. Автори [34, 52] стверджують, що зазначені вище високо енергетичні методи азотування, в яких чинниками інтенсифікації виступають різноманітні фізичні явища і процеси, мають ряд суттєвих недоліків, зокрема:

– важливою проблемою є нестабільність експлуатаційних характеристик азотованих шарів, яка пов'язана з наявністю великої кількості важко контрольованих параметрів технологічного процесу їх формування, таких як парціальний тиск азоту в камері,

густина струму, опірна напруга, температура поверхні деталі, стан поверхні тощо;

- складність відтворення режимів на різних установках;
- необхідність дорогого та складного обладнання, що не в усіх випадках однаково доступне і економічно виправдане;
- неможливість без застережень обробляти габаритні вироби та вироби складної геометричної форми;
- потреба в додаткових технологічних операціях (шліфування, вакуумний відпал тощо).
- при лазерному легуванні погіршуються показники пластичності [50].

Більш універсальний метод фізичного осадження покриттів у вакуумі отримав назву PVD (Physical Vapor Deposition) [53, 54]. Він дозволяє отримувати багатошарові антифрикційні та зносостійкі покриття товщиною від наномікрон до сотні мікрон. В процесі PVD випаровування або розпилені частинки матеріалу осаджуються на підложку при дії допоміжних факторів, наприклад, таких як іонне бомбардування [55, 56]. Завдяки високій енергії та швидкості руху частинок (близько 10^4 м/с), попередній іонній очистці та активації зміцнених поверхонь, покриття відрізняються високою адгезією та фізико-механічними властивостями. У машинобудуванні найбільш широко використовують магнетронний або вакуумно-дуговий метод нанесення PVD-покриття. Під час нанесення покриттів на титанові сплави важливою проблемою є наявність пасивуючої оксидної плівки, що зменшує адгезію нанесених покриттів [57].

До недоліків нанесення покриттів методом PVD слід віднести порівняно високу початкову вартість використовованого обладнання та його відносну складність і нестабільність в експлуатації [58, 59].

Серед багатьох способів зміцнення поверхні матеріалу широке застосування знаходять технології нанесення на робочу поверхню виробів високоміцних покриттів методом конденсації із металічної плазми, яка збуджується вакуумно-дуговим розрядом на поверхні катода. Цей метод отримав назву «конденсація в умовах іонного бомбардування» (КІБ), зокрема, при створенні покриттів із нітриду TiN. За допомогою вакуумно-дугових джерел можуть бути отримані іони будь-яких металів і сплавів [60]. На відміну від газорозрядних, у вакуумно-дугових джерелах при тиску менше $1,3 \cdot 10^3$ Па розряд розвивається в парах металу, що випаровується мікропля-

мою електрода (катода). Частина продуктів ерозії катода повертається у вигляді пучка назад на катод, підтримуючи процес генерації і емісії електронів, а інша їх частка надходить на деталь з концентрацією часток близько 10^{12} см⁻³. Іонний склад плазми визначається, в основному, видом матеріалу катода. Загальний потік генерації складає мікрокраплинну, пароподібну і іонізовану фракції. Середня енергія прискорених іонів змінюється в межах від 10 еВ до 100 еВ [60].

Широко розповсюджена технологія нанесення покриття із плазми дугового розряду із пустотним катодом [61, 62]. Матеріал випаровується катодною плямою електричної дуги – сильнострумовим низьковольтним розрядом, що розвивається в парах матеріалу електродів. Між анодом і катодом із матеріалу, що напилюється, виникає розряд, який протікає в парах продуктів ерозії катода. Металічна плазма виділяється із мікроплям катода, в зонах яких виникає локально висока температура і тиск. Прикладаючи до деталей прискорюючий потенціал, підвищують швидкість генерованих у плазмі іонів. Така технологія реалізується на багатьох підприємствах на установках «Булат». Найбільш часто наносять покриття TiC, TiN, Al₂O₃ – найбільш твердих зносостійких матеріалів. Розвиток методу пов'язано з впровадженням плазових прискорювачів, що формує сфокусований високошвидкісний іонно-плазмовий пучок, який сканує поверхню деталі. Тут, як і в електронно-променевої трубі, фокусування пучка і сканування поверхні відбувається за допомогою електростатичних і магнітних лінз та пластин. Покриття мають невелику товщину (від 4 мкм до 10 мкм), дають помітне покращення жорсткості поверхонь, мають високу корозійну стійкість.

Покриття, що отримані методом хімічного осадження в вакуумі, мають назву CVD-покриття [57, 65]. Метод оснований на конденсації газоподібних з'єднань на поверхні зміцнюючих деталей з наступним утворенням твердих осадків і дозволяє отримувати високоміцні шари з карбідів, нітридів, карбонітридів, боридів, силіцидів а також оксидів. Для прискорення хімічних реакцій метод передбачає нагрів зміцнювального матеріалу до температур аж до 1000 °С, що знижує міцність основи матеріалу. Якість поверхні залежить від температури процесу, тиску та швидкості газового потоку, а також швидкості охолодження після насичення.

Формування покриттів на основі титану TiC, TiN, Ti(C,N) здійснюється із газового середовища TiCl₄ при температурах від

950 °С до 1000 °С при технологічній швидкості осадження до декілька мікрометрів на годину. Міцність зчеплення покриття залежить від взаємної розчинності реагуючих матеріалів і чистоти поверхні, а рекомендована оптимальна товщина покриття складає від 3 мкм до 10 мкм. Твердість шарів із нітриду титану складає 20 ГПа, карбіду титану – 32 ГПа, а композитних – від 20 ГПа до 30 ГПа [58, 66]. Метод хімічного осадження зносостійких покриттів із газової фази є високотемпературним, внаслідок чого варіювання параметрів процесу осадження можливе тільки в обмежених межах.

4.3. Вплив низькотемпературного безводневого азотування в тліючому розряді на мікротвердість титанових сплавів

У таблиці 4.1 наведені результати досліджень мікротвердості поверхні титанового сплаву ВТ8 після низькотемпературного БАТР за різними режимами.

Таблиці 4.1

Фізико-механічні характеристики азотованих титанових сплавів

Режим азотування	Параметри режиму азотування				H ₁₀₀ , МПа		Товщина зони h _{оцф} , мкм	
	T, °С	P, Па	τ, хв	об.% Ag,	ВТ8	ВТ3-1	ВТ8	ВТ3-1
Не азот	–	–	–	–	3600	3600	–	–
1	660	320	185	72	5900	7500	80	95
2	580	320	185	72	5600	7300	60	65
3	660	160	185	24	6200	8550	85	80
4	580	160	185	24	5400	6250	40	45
5	660	320	75	24	5800	6400	60	74
6	580	320	75	24	5850	7050	30	40
7	660	160	75	72	5600	7750	70	65
8	580	160	75	72	5500	6500	35	35
9	540	240	130	48	5000	5800	20	25
10	700	240	130	48	6940	9050	130	120
11	620	80	130	48	5200	6900	75	85
12	620	400	130	48	5600	6400	60	65
13	620	240	20	48	5100	5350	35	40

З таблиці видно, що мікротвердість поверхні азотованих за різними режимами титанових сплавів змінюється в широких межах від 5000 МПа до 7300 МПа для сплаву ВТ8 і від 5300 МПа до 9050 МПа для титанового сплаву ВТ3-1. При цьому на величину мікротвердості мають вплив всі контрольовані параметри технологічного процесу: температура (T , °C), тиск у вакуумній камері (P , Па), час дифузійного насичення (τ , хв) і об'ємний вміст аргону (Ar, %) в азотно-аргонному насичуючому середовищі.

Обробка результатів експериментальних досліджень, що проведені відповідно до чотирифакторного плану 2-го порядку Хартлі, дозволила одержати математичні залежності мікротвердості поверхні сплавів ВТ8 та ВТ3-1 після БАТР від технологічних параметрів процесу, а саме:

– для титанового сплаву ВТ8:

$$\begin{aligned} HV_{100} = & 6 \cdot 10^3 + 628,75x_1 + 200x_2 + 225x_3 + 675x_4 - 79,375x_1^2 - \\ & - 649,375x_2^2 - 724,375x_3^2 + 575,625x_4^2 - 352x_1x_2 + 525x_1x_3 - \\ & - 175x_1x_4 - 1,675 \cdot 10^3 x_2x_3 - 275x_2x_4 - 175x_3x_4; \end{aligned} \quad (4.1)$$

– для титанового сплаву ВТ3-1:

$$\begin{aligned} HV_{100} = & 715 + 120x_1 - 25x_2 + 52,5x_3 + 112,5x_4 - 40,313x_1^2 - \\ & - 37,188x_2^2 - 114,688x_3^2 + 65,313x_4^2 - 200x_1x_2 + 95x_1x_3 - \\ & - 10x_1x_4 - 185x_2x_3 - 10x_2x_4 - 10x_3x_4, \end{aligned} \quad (4.2)$$

де x_1, x_2, x_3, x_4 – фактори експерименту.

На основі рівнянь (4.1) та (4.2) побудовані графічні залежності мікротвердості поверхні титанових сплавів ВТ8 та ВТ3-1 від основних технологічних параметрів процесу БАТР, які наведені на рис. 4.1–4.3.

На рис. 4.1 показані залежності мікротвердості поверхні титанового сплаву ВТ8 від температури, часу дифузійного насичення і об'ємного вмісту аргону в насичуючому середовищі, з яких видно, що різні технологічні параметри по-різному впливають на мікротвердість титанового сплаву. Так, при збільшенні температури і часу дифузійного насичення мікротвердість поверхні збільшується при різних значеннях інших технологічних параметрів і досягає найбільших значень при тиску 80 Па, вмісті аргону в насичуючому середовищі 96 % і часі дифузійного насичення 240 хв (рис. 4.1, а, в).

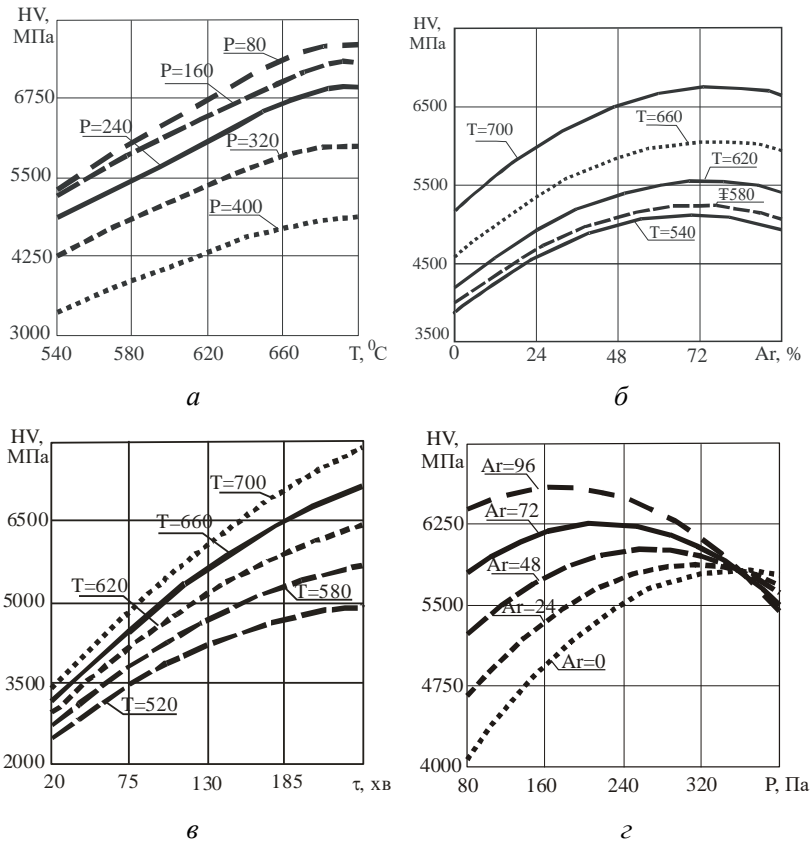


Рис. 4.1. Вплив технологічних параметрів азотування на мікротвердість титанового сплаву VT8:
 а) $HV_{100} = f(T, p)$ при $Ar = 48\%$, $\tau = 240$ хв;
 б) $HV_{100} = f(Ar, T)$ при $p = 80$ Па, $\tau = 240$ хв;
 в) $HV_{100} = f(\tau, T)$ при $Ar = 48\%$, $p = 80$ Па;
 г) $HV_{100} = f(P, Ar)$ при $T = 620$ °C, $\tau = 240$ хв

Збільшення мікротвердості поверхні при збільшенні температури азотування обумовлено тим, що збільшується на поверхні кількість фази TiN, яка є більш твердою в порівнянні з Ti₂N і Ti(α). При цьому збільшується товщина нітридного шару (див. табл. 4.1).

Вплив тиску у вакуумній камері і кількості аргону в насичуючому середовищі на мікротвердість поверхні є неоднозначним.

Як видно з рис. 4.1, б, для різних режимів азотування і різного вмісту аргону в насичуючому середовищі існує оптимальне значення тиску, при якому досягається найбільша мікротвердість поверхні. Це обумовлено тим, що в процесі азотування діють два конкуруючі процеси: дифузійного насичення і зворотного катодного розпилення поверхні. При тисках менших від оптимального переважають процеси дифузійного насичення, а при тисках більших від оптимального, навпаки, переважає процес зворотного катодного розпилення. З рис. 4.1, б видно, що при об'ємному вмісті аргону в насичуючому середовищі 96 % оптимальним є тиск 180 Па, а при вмісті аргону 24 % оптимальним є тиск 320 Па.

При тиску меншому від 240 Па мікротвердість поверхні зростає зі збільшенням вмісту аргону в насичуючому середовищі і тим більше, чим менший тиск, а при тиску 400 Па, навпаки, мікротвердість зменшується (див. рис. 4.1, з).

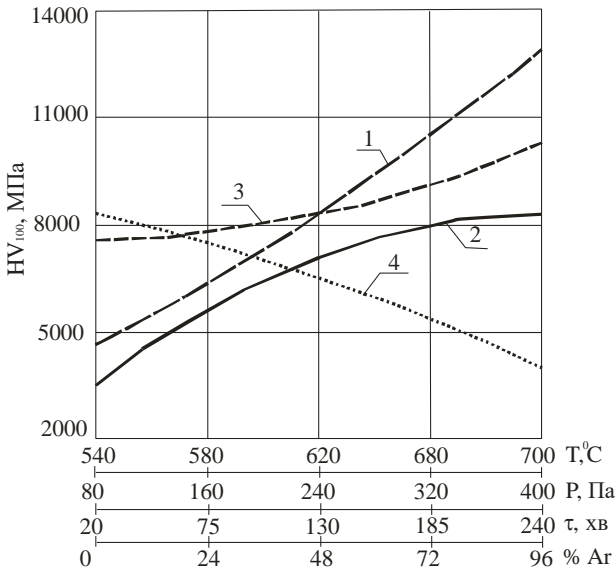


Рис. 4.2. Залежність мікротвердості поверхні титанового сплаву VT3-1 від технологічних параметрів азотування в тліючому розряді:

- 1 – $HV_{100} = f(T)$ при $p = 80$ Па, $\tau = 240$ хв, $Ar = 48$;
- 2 – $HV_{100} = f(\tau)$ при $p = 80$ Па, $T = 620$ °C, $Ar = 48$;
- 3 – $HV_{100} = f(Ar \%)$ при $P = 80$ Па, $\tau = 240$ хв, $T = 620$ °C;
- 4 – $HV_{100} = f(p)$ при $T = 620$ °C, $\tau = 240$ хв, $Ar = 48$ об. %

Це пояснюється тим, що титан є досить активним по відношенню до азоту і при високому азотному потенціалі, на поверхні утворюється заірний шар з атомів і молекул азоту, який зменшує швидкість дифузії, а високий тиск активізує процес зворотного катодного розпилення і сприяє утворенню більшої кількості нижчих нітридів меншої твердості. На рис. 4.2. наведені графіки зміни мікротвердості поверхні титанового сплаву ВТЗ-1 залежно від кожного з параметрів T, p, τ, Ar об. % технологічного режиму БАТР, при постійних значеннях трьох інших.

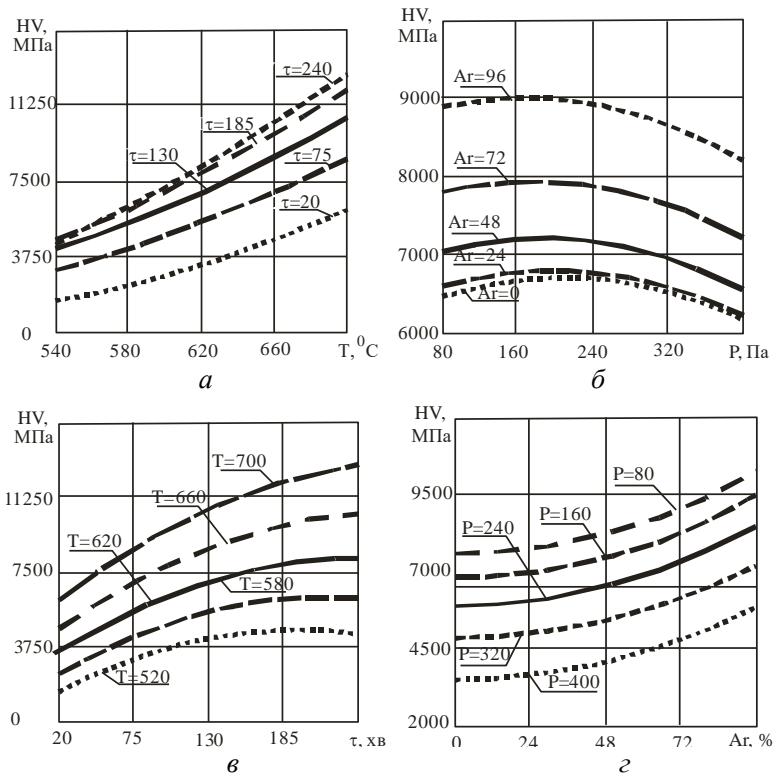


Рис. 4.3. Вплив технологічних параметрів азотування на мікротвердість титанового сплаву ВТЗ-1:
 а) $HV_{100} = f(T, \tau)$ при $Ar - 48 \%$, $p - 80$ хв;
 б) $HV_{100} = f(p, Ar)$ при $T - 620$ $^\circ\text{C}$, $\tau - 130$ хв;
 в) $HV_{100} = f(\tau, p)$ при $Ar - 48 \%$, $p - 80$ Па;
 з) $HV_{100} = f(Ar, p)$ при $T - 620$ $^\circ\text{C}$, $\tau - 240$ хв

Для аналізу вибрано режим № 13 (див. табл. 4.1), який забезпечив максимальну твердість поверхневого шару в процесі експериментальних досліджень без зміни мікроструктури титанового сплаву. З рис. 4.2. видно, що мікротвердість поверхні сплаву VT3-1 зростає зі збільшенням температури азотування, часу дифузійного насичення і об'ємного вмісту аргону в насичуючому середовищі і зменшується при збільшенні тиску в вакуумній камері.

Характер впливу технологічних параметрів азотування на мікротвердість поверхні даного сплаву подібний до сплаву VT-8 (див. рис. 4.3), але абсолютні значення мікротвердості поверхні титанового сплаву VT3-1 вище (див. табл. 4.1) у зв'язку з тим, що його хімічний склад характеризується наявністю більшої кількості легуючих елементів, зокрема, Cr, Mo, Zr, які сприяють підвищенню твердості при БАТР.

Зміна мікротвердості по товщині азотованого шару після БАТР сплаву VT-8 наведена на рис. 4.4 і в таблиці 4.2, з яких видно, що мікротвердість поступово зменшується від поверхні до серцевини по експонентній залежності.

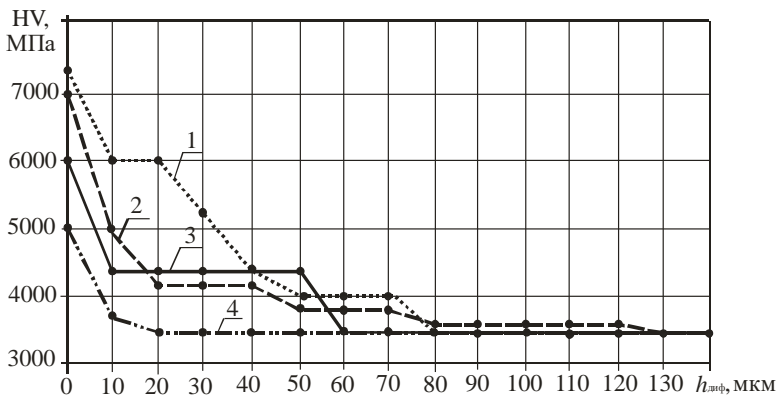


Рис. 4.4. Мікротвердість по товщині азотованого шару титанового сплаву VT8 після азотування в тліючому розряді за різними режимами:

1 – режим № 16; 2 – режим № 10; 3 – режим № 15; 4 – режим № 9

Градієнт зміни мікротвердості по товщині (див. рис. 4.4) залежить від технологічних параметрів азотування й може ними керуватися.

Таблиця 4.2

**Зміна мікротвердості по товщині титанового сплаву VT-8,
який азотувався за різними режимами**

Режим	Відстань від поверхні, мкм								
	0	10	40	50	60	70	80	110	120
1	5900	5500	4350	4350	4350	4350	3450	3450	3450
2	5600	5000	3850	3850	3500	3500	3500	3500	3500
3	6200	6000	4700	4700	4700	4700	3850	3850	3850
4	5400	4350	3450	3450	3450	3450	3450	3450	3450
5	5800	4200	4200	3600	3450	3450	3450	3450	3450
6	5850	5150	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500
7	5600	5400	4800	4200	4200	3850	3800	3800	3800
8	5500	5400	3800	3850	3800	3850	3800	3800	3800
9	5000	3700	3450	3450	3450	3450	3450	3450	3450
10	6940	4200	4200	3800	3800	3800	3600	3600	3600
11	5200	4200	4200	3850	3850	3850	3450	3450	3450
12	5600	4200	3600	3600	3450	3450	3450	3450	3450
13	5100	4900	3450	3450	3450	3450	3450	3450	3450
14	5500	5000	3800	3800	3800	3800	3800	3450	3450
15	5950	4350	4350	4350	3450	3450	3450	3450	3450

У таблицях 4.1 та 4.2 наведені експериментальні дані товщини азотованого шару і нітридної зони титанових сплавів VT-8 і VT3-1 при різних режимах БАТР. З наведених даних видно, що товщина азотованого шару змінювалася в умовах експериментів в залежності від режимів азотування від 20 мкм до 130 мкм.

4.4. Вплив низькотемпературного азотування на товщину азотованого шару титанових сплавів

Всі параметри технологічного процесу впливали на величину азотованого шару. Для оцінки характеру і закономірностей впливу технологічних параметрів процесу азотування на товщину азотованого шару h_{diff} нами одержанні математичні залежності (4.3) та (4.4) на основі обробки результатів експериментальних даних за чотирифакторним планом 2-го порядку, де змінними величинами були температура T , тиску p , час азотування τ і вміст аргону в насичуючому середовищі Ar, об.%.

– для титанового сплаву ВТ8:

$$h_{\text{диф}} = 70 + 43,75x_1 - 7,5x_2 + 27,5x_3 + 10x_4 - 1,25x_1^2 - 8,75x_2^2 - 13,75x_3^2 - 1,25x_4^2 - 15x_1x_2 - 10x_1x_4 - 5x_2x_3 - 20x_2x_4 + 15x_3x_4; \quad (4.3)$$

– для титанового сплаву ВТ3-1:

$$h_{\text{диф}} = 70 + 40x_1 - 10x_2 + 27,5x_3 + 2,5x_4 - 1,25x_1^2 - 7,82x_2^2 - 5,32x_3^2 - 12,82x_4^2 - 5x_2x_3 - 20x_2x_4 + 45x_3x_4, \quad \dots(4.4)$$

де x_1, x_2, x_3, x_4 – фактори експерименту.

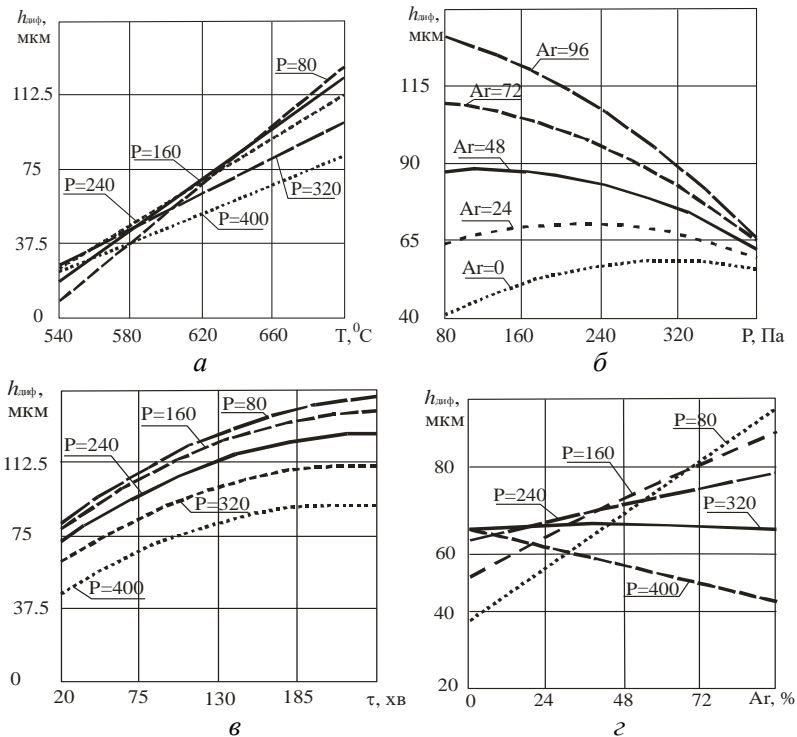


Рис. 4.5. Вплив технологічних параметрів азотування на товщину дифузійної зони титанового сплаву ВТ8:

- а) $h_{\text{диф}} = f(T, p)$ при $\text{Ar} - 48 \%$, $\tau - 130$ хв;
- б) $h_{\text{диф}} = f(P, \text{Ar})$ при $T - 620$ °С, $\tau - 240$ хв;
- в) $h_{\text{диф}} = f(\tau, p)$ при $\text{Ar} - 48 \%$, $T - 620$ °С;
- з) $h_{\text{диф}} = f(\text{Ar}, p)$ при $T - 620$ °С, $\tau - 240$ хв

На основі математичних залежностей (4.3) та (4.4) одержані графіки (рис. 4.5 та 4.6) зміни товщини дифузійної зони $h_{\text{диф}}$ від технологічних параметрів БАТР для сплавів ВТ-8 та ВТ-3. З них видно, що товщини дифузійної зони збільшується із підвищенням температури і часу азотування.

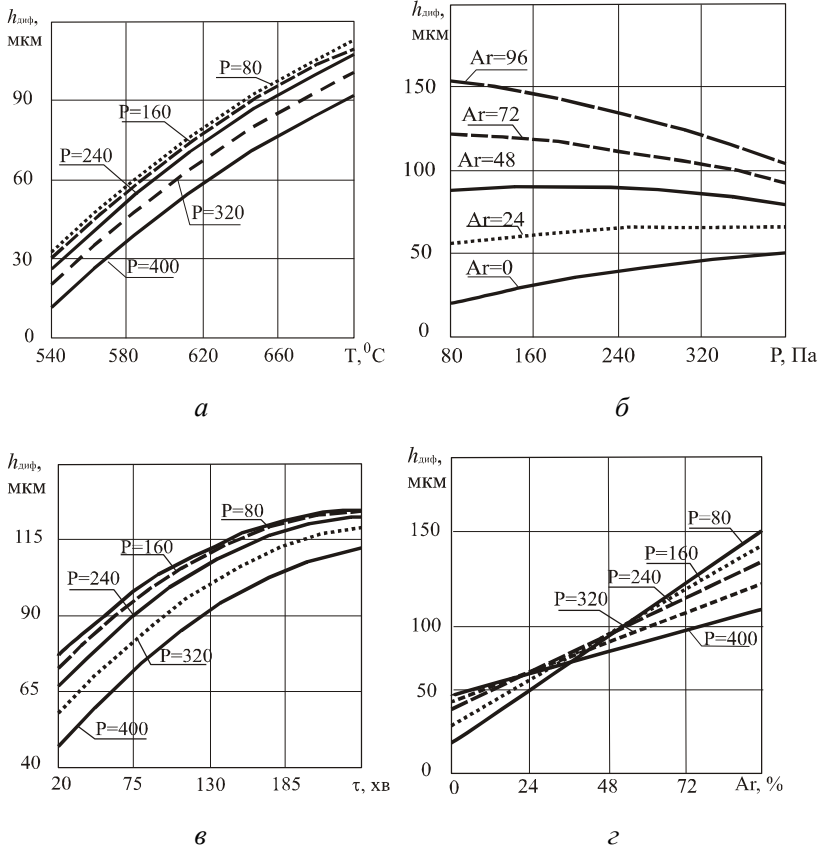


Рис. 4.6. Вплив параметрів азотування на товщину дифузійної зони сплаву ВТ3-1:
а) $h_{\text{диф}} = f(T, p)$ при $\text{Ar} - 48 \%$, $\tau - 130$ хв;
б) $h_{\text{диф}} = f(P, \text{Ar})$ при $T - 620$ $^\circ\text{C}$, $\tau - 240$ хв;
в) $h_{\text{диф}} = f(\tau, p)$ при $\text{Ar} - 48 \%$, $T - 620$ $^\circ\text{C}$;
з) $h_{\text{диф}} = f(\text{Ar}, p)$ при $T - 620$ $^\circ\text{C}$, $\tau - 240$ хв

Для параметра тиску p у вакуумній камері існують різні оптимальні значення для різних значень вмісту аргону Ar, об.% в насичуючому середовищі, що забезпечить найбільшу величину $h_{\text{диф}}$. Це обумовлено тим, що при певному азотному потенціалі, який залежить від співвідношень тиску і вмісту аргону в насичуючому середовищі на поверхні катода утворюється шар з атомів і молекул азоту, який стримує дифузію азоту в поверхню титану. Тому при малій концентрації аргону в насичуючій суміші оптимум зміщується в сторону більших значень тиску і навпаки, при більшій концентрації аргону в насичуючому середовищі оптимум по тиску зміщується в сторону менших значень. Наприклад, для сплаву ВТ-8 при режимі азотування $T = 620$ °С, $\tau = 240$ хв і вмісту аргону 0 % оптимальне значення $p = 320$ Па, при вмісті аргону 96 об.% найбільша товщина дифузійної зони досягається при $p = 80$ Па.

Для практики важливою є область значень технологічних параметрів, що забезпечують максимальну товщину дифузійної зони з мінімальними змінами мікроструктури сплаву. Цього можна досягти при оптимізації параметрів технологічного процесу тиску і аргону із знаходженням максимуму функції $h_{\text{диф}}$ при обмеженні параметра T і максимальному часі (режим № 14).

4.5. Структура і фазовий склад титанових сплавів при низькотемпературному азотуванні в тліючому розряді

Переважає більшість досліджень азотування титанових сплавів, які відбувалися раніше, проводилася при високих температурах від 700 °С до 1470 °С. При таких температурах відбуваються $\alpha \rightarrow \beta$ поліморфні перетворення, які викликають зміну кристалічної структури матеріалу і значне зниження їх механічних і пластичних характеристик (див. табл. 1.1). Такі процеси знижують міцність конструкцій і є неприйнятними з експлуатаційної точки зору. В наслідок високотемпературного процесу азотування знижуються і трибологічні характеристики титанових сплавів. Нітридна плівка, що отримується на поверхні, має дуже високу твердість і малу пластичність, розтріскується і сколюється при механічних контактних навантаженнях і значно прискорює зношування. Тому на сьогодні інтерес викликає низькотемпературне азотування в тліючому розряді (500–700 °С), що відповідають температурам старіння.

Проведені дослідження мікроструктури і фазового складу титанових сплавів ВТ8 та ВТ3-1 при температурах від 540 °С до 700 °С за різними режимами, які наведені на рис. 4.7 і в таблиці 4.3. Дослідження показали, що за температур 540 °С, 580 °С і 620 °С в структурі сплаву ВТ8 (рис. 4.7, *а-в*) значних змін не відбувається. Про це свідчать і характеристики міцності і пластичності (табл. 1.1, розд. 1), які при даних температурах не змінилися.

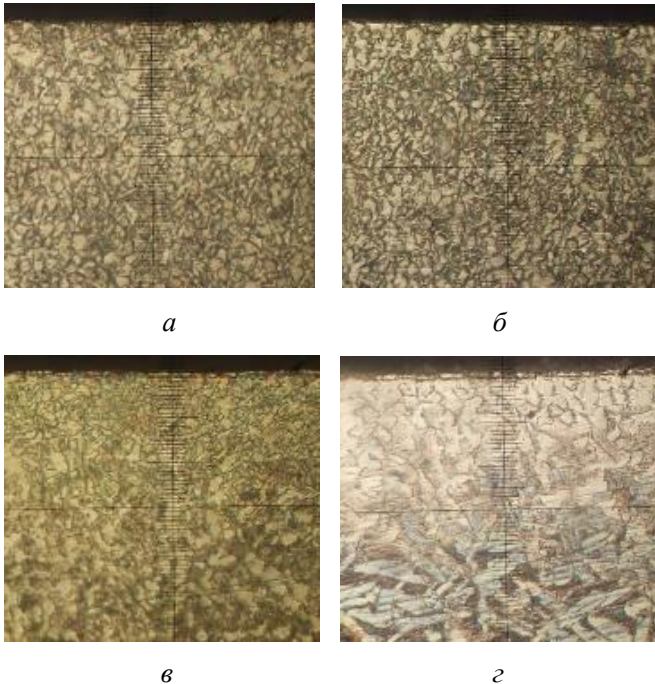


Рис. 4.7. Структура титанового сплаву ВТ8 після азотування при температурах: *а*) 580 °С; *б*) 620 °С; *в*) 660 °С; *г*) 700 °С (×1000)

При температурах 700 °С в титанових сплавах відбувається зміна кристалічної решітки (рис. 4.7, *г*), а характеристики міцності і пластичності зменшились майже на 40 %.

З таблиці 4.3 видно, що при азотуванні в тліючому розряді титанових сплавів ВТ8 і ВТ3-1 на поверхні утворюється нітридний шар, товщина якого в умовах експериментів досягала товщини до 4,1 мкм.

Таблиця 4.3

**Фазовий склад нітридної зони титанових сплавів ВТ8
після азотування в тліючому розряді**

Номер режиму	Параметр режиму азотування				ВТ8		
	T, °C	p, Па	τ, хв	об.% Ar,	h _Н , мкм	фази, %	
						TiN	Ti ₂ N
1	660	320	185	72	1,8	1,4	8,7
2	580	320	185	72	2,7	1,1	8,5
3	660	160	185	24	3,1	2,7	9,1
4	580	160	185	24	1,3	1,3	8,9
5	660	320	75	24	2,9	1,4	9,0
6	580	320	75	24	1,8	1,5	9,1
7	660	160	75	72	2,4	1,3	8,9
8	580	160	75	72	1,8	1,3	8,8
9	540	240	130	48	0,1	–	6,3
10	700	240	130	48	4,1	4,1	13,8
11	620	80	130	48	2,7	0,8	10,4
12	620	400	130	48	1,4	1,0	8,3
13	620	240	20	48	2,1	0,6	9,6
14	620	240	240	48	3,2	1,4	9,3
15	620	240	130	0	1,2	1,5	7,2

Товщина нітридного шару залежить від технологічних параметрів процесу азотування і зростає з підвищенням температури, часу дифузійного насичення, збільшенням об'ємного вмісту аргону в насичуючому середовищі і зменшується з підвищенням тиску. Фазовий склад нітридної зони характеризується тим, що в його складі є всі три фази: TiN, Ti₂N та Ti(αN). Їх кількісне співвідношення і процентний склад залежать від технологічних параметрів процесу азотування і може керуватися зміною величини цих факторів. Залежно від абсолютних значень технологічних факторів і їх співвідношення в нітридному шарі можуть бути присутні всі три фази в різному співвідношенні, або відсутня фаза TiN і навіть обидві нітридні фази з наявністю лише твердого розчину азоту в титані. Наприклад, при азотуванні за режимом № 9 (табл. 4.3) на поверхні відсутня фаза TiN і мала кількість фази Ti₂N, в результаті чого і низька твердість поверхні (табл. 4.1). Дослідження показали, що зі збільшенням температури азотування збільшується в нітридному шарі кількість фази TiN, яка сприяє підвищенню твердості і товщини поверхневого шару, що наочно видно з таблиць 4.1 та 4.3 порівнюючи режими № 9 і № 10.

Підвищення вмісту аргону в насичуючому середовищі сприяє збільшенню пластичності нітридного шару за рахунок збільшення в поверхневому шарі фази Ti_2N (табл. 4.3 режим № 15 та № 16). Підвищення тиску в вакуумній камері при малій концентрації аргону в насичуючому середовищі викликає збільшення азотного потенціалу і утворення блокуючого шару на поверхні титану, що зменшує кількість фази Ti_2N і товщину азотованого шару (див. табл. 4.3, режим № 11 та № 12).

Дослідження фазового складу поверхні азотованого титану та сплавів на його основі проводили з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М. У результаті рентгеноструктурного аналізу сплавів титану ВТ8 та ВТ3-1 було виявлено, що на поверхні азотованого титанового сплаву, залежно від режиму азотування, спостерігаються дифракційні піки α -Ti, (δ -фаза) TiN, а також ϵ -фаза Ti_2N , в той час як на поверхні неазотованого титанового сплаву присутні дифракційні піки лише α -Ti та β -Ti. На рис. 4.8 показано дифрактограми, отримані методом пучка ковзання в кобальтовому $K\alpha$ – випромінюванні для зразків титанового сплаву ВТ8 азотованих за режимами № 7 та № 13 (табл. 2.1) та неазотованого титанового сплаву.

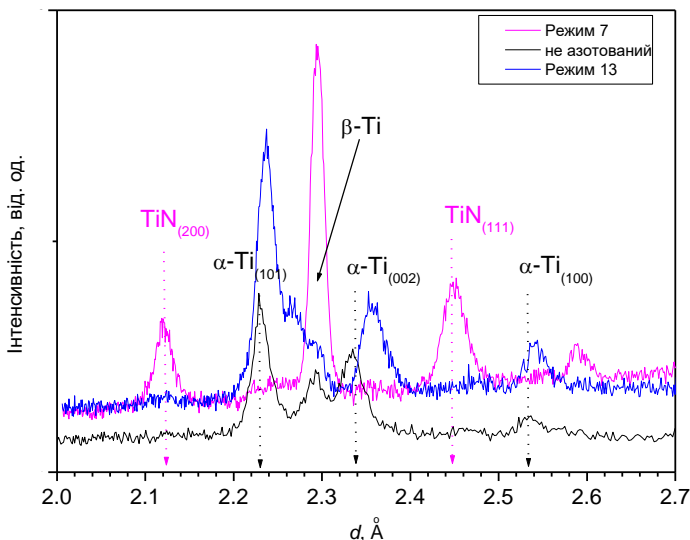


Рис. 4.8. Дифрактограми титанового сплаву ВТ8 до та після азотування в тліючому розряді

На рис. 4.8 наведені дифрактограми, що зняті за стандартною схемою $\theta - 2\theta$ в кобальтовому випромінюванні, де ми можемо побачити, що інтенсивність піків від нітридних фаз при температурі азотування 660° (режим № 7) набагато більша, ніж при температурі азотування 580°C .

На основі проведених досліджень фізико-механічних характеристик та фазового складу поверхні азотованих в тліючому розряді титанових сплавів встановлено:

1. Твердість, товщину і фазовий склад азотованих шарів можна змінювати в широких межах за допомогою зміни технологічних параметрів процесу низькотемпературного БАТР. Показано, що чим більша кількість нітридної фази, тим більша мікротвердість поверхні зразків.

2. За допомогою зміни технологічних параметрів процесу азотування можна керувати фізико-механічними характеристиками азотованого шару і отримувати зміцнюючі поверхневі шари з наперед заданими властивостями як на поверхні так і по товщині.

3. При низьких температурах азотування до 620°C включно об'ємні характеристики міцності і пластичності титанових сплавів не змінюються.

4. Рентгеноструктурний аналіз зразків із титанових сплавів ВТЗ-1, ВТ8, показав, що у вихідному стані вони містять α - та β -фази. Після азотування в тліючому розряді за рахунок дифузії азоту у приповерхневому шарі сплаву утворюються нітридні фази (TiN та Ti_2N) та твердий розчин азоту в титані ($\alpha\text{-TiN}$).

5. Отримані результати ОЕС та РФЕС аналізу азотованого титанового сплаву ВТ8 показали, що на поверхні окрім утворених під час азотування в тліючому розряді нітридних фаз присутні оксидні плівки, що є поверхневими забруднювачами.

4.6. Дослідження зносостійкості титанових сплавів

Експлуатаційні характеристики, міцність і довговічність конструктивних елементів залежать від багатьох факторів, зокрема відмов і величини навантажень, середовища, властивостей матеріалів тощо. Статистика свідчить, що понад 70 % відмов в техніці відбувається в результаті зношування деталей машин. Деталі машин, що зношуються, сприймають силові навантаження від згину,

кручення, фретингу, стиску. В зв'язку з цим технології, що застосовуються для модифікації поверхневих шарів, мають бути такими, щоб не змінювати або мінімально зменшувати характеристики міцності матеріалу пари тертя.

У високотехнологічних галузях промисловості, в т.ч. в машинобудуванні, широко застосовуються легкі металічні матеріали, які працюють в умовах інтенсивного зношування. Найбільш поширеним представником матеріалів цього класу є титан та сплави на його основі. Перспективним напрямом покращання трибологічних характеристик титанових сплавів є модифікація поверхні низькотемпературним безводневим азотуванням в тліючому розряді (БАТР), яка забезпечує збереження вихідних властивостей матеріалу і виключає водневе окрихчування поверхні.

Одним з методів дослідження трибологічних характеристик є визначення фретингостійкості матеріалів. Існує безліч поглядів щодо виникнення фретингу, впливу на фретингостійкість якості контактуючих поверхонь, методів їх технологічної та хіміко-термічної обробки і створення поверхонь з оптимальними експлуатаційними властивостями. Тому, дослідження впливу властивостей поверхневих шарів після низькотемпературного БАТР на трибологічні характеристики та їх оптимізація з метою підвищення зносостійкості пар тертя є актуальною науково-технічною задачею.

Дослідження титанових сплавів проводились, як при сталому так і при змінному нормальних навантаженнях. Нормальне навантаження створювали за допомогою пружного елемента відповідної жорсткості. Це дає можливість імітувати фрикційні явища в номінально нерухомих з'єднаннях в умовах реальної конструктивної жорсткості. Зміна нормального тиску за рахунок фрикційних явищ дозволяє оцінити фретинг-процеси між контактуючими тілами. При цьому змінюється динаміка тертя, так як при сталій частоті змінюється швидкість ковзання, яка впливає на в'язкість сухого тертя.

Установка для дослідження матеріалів та покриттів в умовах фретинг-процесів має дві пари тертя та два вузла навантаження: на лівому зразкотримачі – вузол постійного навантаження, за допомогою важільної системи, на правому зразкотримачі – вузол змінного навантаження, за допомогою пружних елементів різної жорсткості, і на обох зразкотримачах закріплені роз'ємні камери для різних робочих середовищ. Це дає можливість об'єктивного порівняння та більш детального вивчення параметрів протікання фретинг-процесів.

На рис. 4.9 зображена схема вимірювання вихідних характеристик трибоспряження при фретингу для дослідження матеріалів та покриттів в умовах фретинг-процесів. Автоматизація безперервного процесу вимірювання сили тертя та мікропереміщення (визначення сигналів через визначені проміжки часу) здійснювалася апаратно-програмним комплексом, що дозволяє отримувати сигнали від датчиків переміщення та сили тертя з частотою 650 вимірювань на секунду в режимі одночасного отримання даних з двох каналів або 1300 вимірювань сигналу на одному з двох каналів за 1 с.

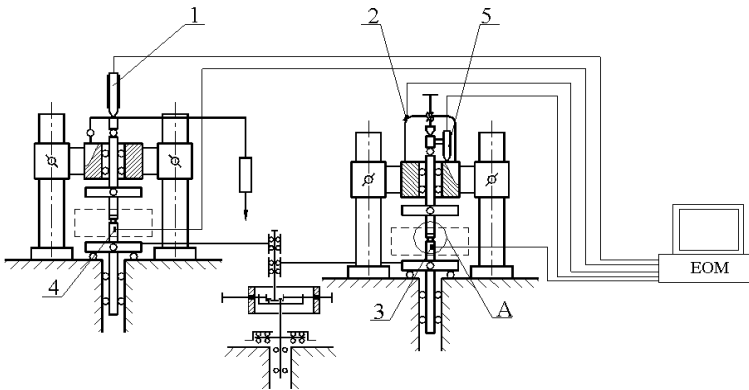


Рис. 4.9. Схема вимірювання вихідних характеристик трибоспряження при фретингу:

- 1, 5 – індуктивний датчик переміщення;
- 2 – датчик контролю тиску в контакті;
- 3, 4 – датчики контролю сили тертя;
- 6 – датчик контролю амплітуди контр тіла;
- 7 – датчик контролю амплітуди переміщення зразка;
- 8 – тензодатчики контролю сили тертя; 9 – зразок; 10 – контрзразок

Дві системи навантаження дослідних зразків: важільною системою (лівий зразкотримач) і пружними елементами (правий зразкотримач) дозволяють провести порівняння характеристик протікання фретинг-процесів при постійному навантаженні та при прослабленні з'єднання, тобто при падінні тиску у зоні контакту.

Випробування на фретингостійкість проводились за схемою кулька – площина та площина – площина. Перша схема відповідала найбільш прогнозованому напружено-деформованому стану, друга – найбільш поширеній формі контактування. Перед початком

динамічного навантаження дослідні поверхні стискаються нормальним зусиллям, що забезпечує взаємне зчеплення поверхонь.

Режими досліджень: а) число циклів навантаження – $1 \cdot 10^6$; б) початковий тиск в зоні контакту зразків, однаковий і дорівнює 155 МПа; в) амплітуда коливань зразка – 30 мкм; г) частота коливань – 30 Гц. Мета досліджень: виконати порівняльну характеристику фретингостійкості титанових зразків, оброблених модифікації поверхні іонним азотуванням. Визначити вплив режимів модифікації поверхні іонним азотуванням на фретингостійкість та міцність.

Режими досліджень: число циклів навантаження – $1 \cdot 10^6$; нормальне зусилля, що прикладається до зразків, однакове і дорівнює 155 МПа. Під час досліджень визначалась віброактивність нерухомого зразка, нормальний тиск у спряженні та характеристика переміщення – сила тертя в динаміці. За цими характеристиками оцінювалось розсіювання енергії в контакті та значення тангенційної жорсткості під час фретингу.

Результати випробувань зразків із титанового сплаву ВТ8 наведені в таблиці 4.4. За даними випробувань побудовані графіки нормального тиску, початкової та кінцевої сил тертя в контакті в залежності від технологічних параметрів модифікації поверхні іонним азотуванням.

Таблиця 4.4

Результати випробувань зразків

Номер режиму	Параметри режиму азотування		Мікротвердість H_{50} , МПа	Тиск, $N = 6 \cdot 10^6$ циклів напруцювання, МПа	Інтенсивність зміни тиску за один цикл, $I \cdot 10^{-7}$
	Температура T , °С	Тиск, P , Па			
1	660	320	6500	128	0,29
2	580	320	5700	127	0,30
3	660	160	7300	108	0,50
4	580	160	6400	130	0,27
5	560	240	6500	125	0,34
6	680	240	7000	133	0,24
7	620	125	7200	124	0,33
8	620	355	5900	130	0,27
9	620	240	6350	146	0,10

З таблиці 4.4 видно, що режим БАТР має великий вплив на показники фретингостійкості титанових сплавів. З допомогою зміни параметрів технологічного процесу азотування змінювалися фізико-механічні характеристики і фазовий склад азотованих шарів, що впливало як на величину падіння тиску в з'єднанні, так і на величину проковзування. За режимом № 9 БАТР втрати тиску в з'єднанні зменшилася в 6 разів, а величина проковзування у 8 разів порівняно з неазотованим ВТ8.

Дослідження показали, що падіння тиску і величина проковзування в з'єднанні зменшуються зі збільшенням твердості азотованого шару. Проте прямої залежності між твердістю і даними показниками немає. Очевидно, що крім твердості поверхні великий вплив мають фазовий склад і пластичність поверхневого шару і лише при оптимальному їх співвідношенні досягається максимальна фретингостійкість.

На рис. 4.10 наведені графіки залежності втрати тиску в з'єднанні від температури і тиску при БАТР після $6 \cdot 10^6$ циклів тангенціальних переміщень, з яких видно, що мінімальні значення цього параметра досягається при температурі 620°C і тиску 240 Па. Аналогічні залежності одержані і для величини проковзування (рис. 4.10).

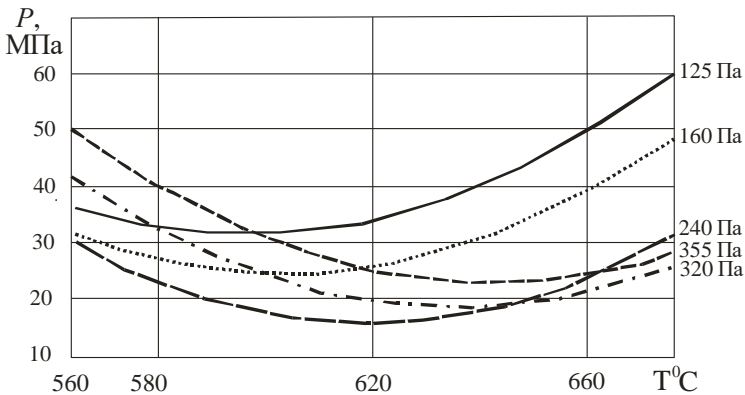


Рис. 4.10. Залежність втрати нормального тиску в контактi від параметрів азотування після $6 \cdot 10^6$ циклів напрацювання

На рис. 4.11 наведена кінетика залежності зміни нормального тиску в номінально-нерухомому з'єднанні з початковим натя-

гом залежно від кількості циклів тангенціальних переміщень з амплітудою проковзування 25–32 мкм.

Існують три характерні зони на кривій залежності тиску від кількості циклів переміщень, які характеризуються різною інтенсивністю зміни тиску в з'єднанні (рис. 4.11).

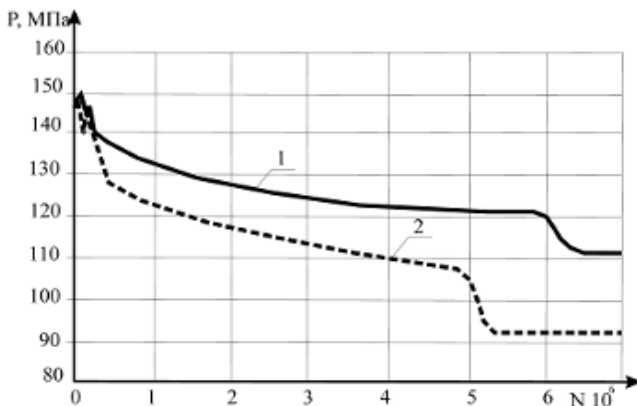


Рис. 4.11. Залежність нормального тиску у контактній парі «азотований сплав ВТ8 – сталь 45 загартована» від кількості циклів фретингу: 1 – азотований зразок (режим 3, табл. 4.4); 2 – неазотований зразок

У першій зоні (від 0 до $0,5 \cdot 10^6$ циклів) відбувається падіння контактного тиску з великою інтенсивністю, яке обумовлене пластичною деформацією вершин жорсткості поверхні і залежить від величини нормального навантаження, фізико-механічних характеристик і мікрогеометрії контактуючих поверхонь. При цьому збільшується фактична площа контакту і діють значні адгезійні сили в контакті (див. рис. 4.12, а).

У другій зоні (від $0,5 \cdot 10^6$ до $5\text{--}6 \cdot 10^6$ циклів) інтенсивність зміни тиску менша у порівнянні з першою зоною. При цьому із збільшенням кількості циклів тангенціальних переміщень зменшується величина мікропластичних деформацій на поверхні, поступово збільшується кількість продуктів зношування в зоні контакту, що приводить до зменшення адгезійної взаємодії контактуючих поверхонь (рис. 4.12, б, в).

У третій зоні (від $5\text{--}6 \cdot 10^6$ циклів) відбувається різке зменшення тиску на певну величину. Вона настає тоді, коли між контактуючими поверхнями у зв'язку з їх зношуванням виникає такий

шар продуктів зношування, що роз'єднує контактуючі поверхні. При цьому відсутня адгезійна взаємодія між контактуючими поверхнями і під дією нормального навантаження відбувається деформація продуктів зношування у зв'язку з їх ущільненням і утворенням так званого «третього тіла» з відповідними фізико-механічними властивостями.

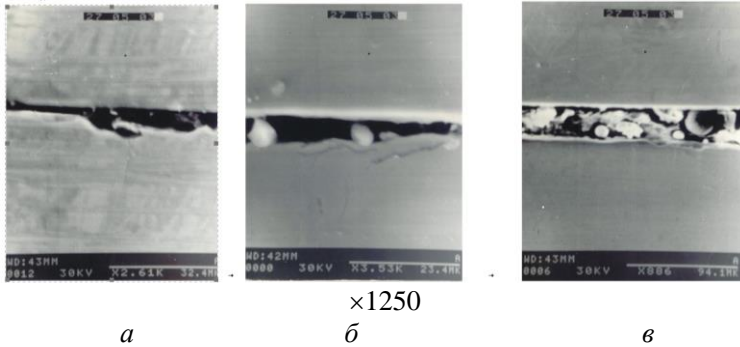


Рис. 4.12. Характерні етапи руйнування контакту між азотованим VT8 за режимом $T = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 160\text{ Па}$, $\%Ar = 48$, $\tau = 240\text{ хв}$ і загартованою сталлю 45, $A_n = 30\text{ мкм}$, $N = 6 \cdot 10^6$ циклів, $p_n = 155\text{ МПа}$, $P_k = 108\text{ МПа}$:
a) $N = 0,15 \cdot 10^6$ циклів; *б*) $N = 1 \cdot 10^6$ циклів; *в*) $N = 6 \cdot 10^6$ циклів

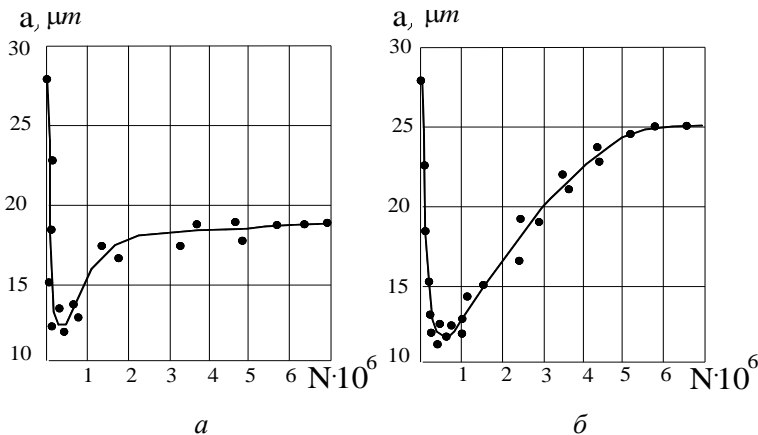


Рис. 4.13. Відносна амплітуда проковзування азотованого зразка (*a*) із сплаву VT8 і неазотованого (*б*) в парі зі сталлю 45

У відповідний момент часу спрацьовуються останні ювенільні контактні поверхні по яких, власне, і відбувається ковзання, а тиск стрибкоподібно падає. Для азотованих зразків це відбувається при $6 \cdot 10^6$ циклів, для вихідних зразків – $5 \cdot 10^5$ циклів. В той же час, зміна номінального тиску впливає на фрикційні характеристики контакту, які ведуть до збільшення амплітуди відносного проковзування та зміни динамічних характеристик номінально-нерухомого зразка (див. рис. 4.13).

Порівняння кінетики зношування азотованого і неазотованого зразків показують, що азотований зразок має значно меншу величину зміни тиску у з'єднанні першої зони і витримує більше циклів навантаження (до $6 \cdot 10^6$ циклів) порівняно з неазотованим зразком (до $5 \cdot 10^6$ циклів). Це пояснюється значно вищими фізико-механічними характеристиками (зокрема твердістю) азотованого зразка та його вищими антифрикційними властивостями.

На рис. 4.14 показано етапи руйнування модифікованого шару залежно від параметрів модифікації поверхні азотуванням в тліючому розряді при фретингу за схемою «площина–кулька» (зразок із сплаву ВТ8 з твердістю поверхні азотованого шару 6050 МПа, контр зразок кулька $\varnothing 12,7$ мм із сталі 20Х13, HRC 55–60).

З рис. 4.14. *а, б* чітко видно зону зчеплення та периферійну зону проковзування при амплітуді тангенційного переміщення 5 мкм. Для пружного контакту величина площадки зчеплення визначається теорією Герца. При дії тангенційної сили відбувається мікроковзання по краях контакту. Збільшення тангенційної сили приводить до збільшення зони проковзування і зменшення зони зчеплення. Зменшення зони зчеплення може спостерігатися і за рахунок зменшення номінального тиску під час циклічного навантаження.

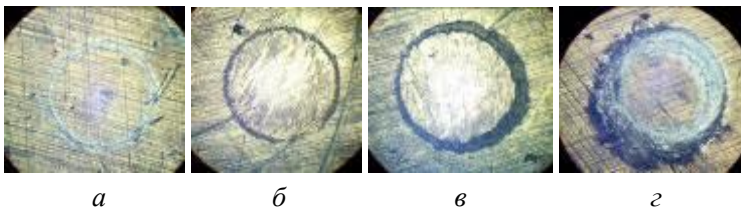


Рис. 4.14. Фретинг-контакт площини з кулькою
(початкова амплітуда відносного проковзування $A_n = 5$ мкм,
кінцева $A_k = 20$ мкм):

*а) $A = 5$ мкм $0,1 \cdot 10^5$; б) $A = 10$ мкм $10 \cdot 10^5$;
в) $A = 15$ мкм $15 \cdot 10^5$; г) $A = 20$ мкм $60 \cdot 10^5$ циклів*

При тангенційному навантаженні розміри зони проковзування спочатку збільшуються, а потім зменшуються до тих пір, доки не досягається рівновага формоутворення поверхні контакту за рахунок пластичної деформації та фрикційних явищ.

Хвилі пластичної деформації в матеріалі номінально-нерухомого з'єднання спостерігаються і за межами плями контакту (див. рис. 4.14. *в, з*). Тому для збереження нерухомості фрикційних з'єднань велике значення має стабільність зони зчеплення під час тангенційного навантаження, а також вплив втомних контактних явищ в зоні зчеплення та фрикційних явищ по границі зони контакту. Так як фретинг-зношування відбувається при амплітудах менших за елементарну ділянку контакту, то можна зробити висновок, що структурна пристосовуваність поверхонь, тобто їх контактне деформування та фрикційне руйнування, буде відбуватись з перших циклів відносного руху.

З метою більш широкого вивчення впливу технологічних параметрів режимів БАТР на фретингостійкість титанового сплаву ВТ8 і їх оптимізації за показниками мінімальної втрати тиску в номінально-нерухомому з'єднанні та мінімального проковзування нами проведені експериментальні дослідження цих залежностей з використанням рототабельного двофакторного плану 2-го порядку. У процесі досліджень змінювались два параметри БАТР: температура від 580 °С до 660 °С і тиск у вакуумній камері від 125 Па до 355 Па, при постійних значеннях середовища 52 % N₂ + 48 % Ar і часу азотування 240 хв.

У таблиці 4.4 наведені результати, на основі яких отримані математичні залежності (4.5) – (4.6) досліджуваних параметрів.

$$P(x_1, x_2) = 16,007 + 0,327 \cdot x_1 - 3,186 \cdot x_2 - 5,75 \cdot x_1 \cdot x_2 + 7,095 \cdot (x_1)^2 + 6,846 \cdot (x_2)^2, \quad (4.5)$$

$$a(x_1, x_2) = 3,002 - 0,737 \cdot x_1 + 0,619 \cdot x_2 + 2,0 \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,524 \cdot (x_1)^2 + 1,899 \cdot (x_2)^2, \quad (4.6)$$

де x_1, x_2 – фактори експерименту.

Література до розділу

1. Гуляев А. П. *Металловедение* / А. П. Гуляев. – М. : Металлургия, 1978. – 648 с.
2. Лахтин Ю. М. *Материаловедение : учеб. для втузов* / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1990. – 527 с.
3. Солонина О. П. *Жаропрочные титановые сплавы* / О. П. Солонина, С. Г. Глазунов. – М. : Metallurgy, 1976. – 448 с.
4. Белов С. П. *Металловедение титана и его сплавов* / С. П. Белов, М. Я. Брун, С. Г. Глазунов. – М. : Metallurgy, 1992. – 352 с.
5. Цвиккер У. *Титан и его сплавы* / У. Цвиккер ; пер. с нем. ; под ред. О. П. Елютина, С. Г. Глазунова. – М. : Metallurgy, 1979. – 512 с.
6. Борисова Е. А. *Титановые сплавы. Metallographia титановых сплавов* / Е. А. Борисова, Г. А. Бочвар, М. Я. Брун. – М. : Metallurgy, 1980. – 464 с.
7. Колачев Б. А. *Механические свойства титана и его сплавов* / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, А. А. Буханова. – М. : Metallurgy, 1974. – 44 с.
8. Джеффи Р. И. *Основы металловедения титановых сплавов* / Р. И. Джеффи ; пер. с англ. ; под ред. И. М. Грязнова, Б. Я. Любова, Д. С. Уманского. – М., 1961. – 191 с.
9. Илларионов Э. И. *Влияние температуры на физические и механические свойства сплава системы Ti–Al–W–Zr* / Э. И. Илларионов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1998. – № 12. – С. 21–25.
10. Андриевский Р. А. *Фазы внедрения* / Р. А. Андриевский, Я. С. Уманский. – М. : Наука, 1977. – 239 с.
11. Андриевский Р. А. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе* / Р. А. Андриевский, И. И. Спивак. – Челябинск : Metallurgy, 1989. – 368 с.
12. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник* / под ред. Т. Я. Косолаповой. – М. : Metallurgy, 1986. – 928 с.
13. Самсонов Г. В. *Нитриды* / Г. В. Самсонов. – Київ : Наукова думка, 1969. – 200 с.
14. Петрова Л. Г. *Внутреннее азотирование жаропрочных сталей и сплавов* / Л. Г. Петрова // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2001. – № 1. – С. 10–17.
15. Лахтин Ю. М. *Внутреннее азотирование металлов и сплавов* / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1974. – № 3. – С. 20–28.

16. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. В 2 т. Т. 1 / Х. Дж. Гольдшмидт ; пер. с англ. С. Н. Горина. – М. : Мир, 1971.– 424 с.
17. Etchessahar E. Titanium Nitrogen Phase Diagram and Diffusion Phenomena / E. Etchessahar, I. P. Bars, J. Debuigne // Proc. 5th Int. Conf. on Titanium, Titanium science and technology. – Munich, 1984. – V. 3. – P. 1423–1430.
18. Bell T. Surface engineering of titanium with nitrogen / T. Bell, H. W. Bergmann, J. Lanagan // Surface Engineering. – 1986. – V. 2, i. 2. – P. 133–143.
19. Труфанов А. А. Влияние примесей кислорода и азота на механические свойства и малоцикловую усталость сплавов ВТ 10 и ПТ–3В / А. А. Труфанов, В. Я. Гончаров, В. П. Руденко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 1987. – № 1. – С. 32–35.
20. Колачев Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин. – М. : Металлургия, 1981. – 416 с.
21. Самсонов Г. В. Анализ тугоплавких соединений / Г. В. Самсонов. – М. : Металлургия, 1962. – 256 с.
22. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods / A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, A. Long // Surface & Coatings Technology 200. – 2005. – P. 2192–2207.
23. Shibata H. The effect of gas nitriding on fatigue behaviour in titanium alloys / H. Shibata, K. Tokaji, T. Ogawa // International Journal of Fatigue. – 1994. – Vol. 16, № 16. – P. 370–376.
24. Tokaji K. The effect of gas nitriding on fatigue behaviour on pure titanium / K. Tokaji, T. Ogawa, H. Shibata // International Journal of Fatigue. – 1994. – Vol. 16, № 15. – P. 331–336.
25. Федірко В. М. Азотування як метод підвищення зносостійкості титану та сплавів на його основі / В. М. Федірко, І. М. Погрелюк, О. І. Яськів // Проблеми трибології. – 1996. – № 2. – С. 52–56.
26. Лахтин Ю. М. Структура и прочность азотированных сплавов / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган. – М. : Металлургия, 1982. – 176 с.
27. Лахтин Ю. М. Газовое азотирование деталей машин и инструмента / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган. – М. : Машиностроение, 1982. – 60 с.
28. Федірко В. М. Азотування титану та його сплавів / В. М. Федірко, І. М. Погрелюк. – Київ : Наук. думка, 1995. – 220 с.
29. Шпис Х. Й. Вторая лекция Лахтинских мемориальных чтений / Х. Й. Шпис // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2000. – № 5. — С. 4–17.
30. Zhecheva A. Titanium alloys after surface gas nitriding / A. Zhecheva, S. Malinov, W. Sha // Surface & Coatings Technology. – 2010. – P. 2467–2474.

31. Развитие азотирования в России. Третий период (1960–1980 гг). Низкотемпературная химико-термическая обработка (НХТО) / О. А. Банных, В. М. Зинченко, Б. А. Прусаков и др. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2000. – № 5. – С. 18–26.
32. Ионная имплантация и лучевая технология / под ред. Дж. С. Вильямса, Дж. М. Поута. – Киев : Наук. думка, 1998. – 385 с.
33. Ионная имплантация / пер. с англ. И. Я. Бокшицкого ; под ред. Дж. К. Хирвонена. – М. : Metallurgia, 1985. – 392 с.
34. Погрелюк І. М. Фізико-хімічні основи інтенсифікації процесу азотування титанових сплавів та конструювання зміцнених шарів з підвищеною зносо- та корозійною тривкістю : дис... д-ра техн. наук : 05.02.01 / І. М. Погрелюк. – Львів, 2001. – 320 с.
35. Budzynski P. Surface modification of Ti–6Al–4V alloy by nitrogen ion implantation / P. Budzynski, A. Youssef, J. Sielanko // *Wear* 261. – 2006. – P. 1271–1276.
36. Vardiman R. G. Improvement of fatigue life of Ti–6Al–4V by ion implantation / R. G. Vardiman, R. A. Kent // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – V. 53. – P. 690–694.
37. Siochansi Piran. Improving the properties of titanium alloys by ion implantation / Siochansi Piran // *Applied Technology*. – 1990. – № 3. – P. 30–31.
38. Modification of tribology and high-temperature behavior of Ti–47Al intermetallic alloy nitrided by N ion implantation / L. D. Yu, S. Thongtem, T. Vilaithong, M. J. Mc Nallan // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 128–129. – P. 410–417.
39. Ляхович Л. С. Лазерное легирование / Л. С. Ляхович, С. А. Исаков, В. М. Картошкин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1987. – № 3. – С. 14–19.
40. Миркин Л. И. Физические основы обработки материалов лучом лазера / Л. И. Миркин. – М. : МГУ, 1975. – 382 с.
41. Помарин Ю. М. Лазерная обработка поверхности титана и его сплавов в атмосфере азота / Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский, Б. И. Медовар // *Проблемы спец. металлургии (СЭМ)*. – 1992. – № 2. – С. 102–105.
42. Любченко А. П. Некоторые особенности импульсного лазерного упрочнения титановых сплавов / А. П. Любченко, Е. А. Сатановский, В. Н. Пустовойт // *Физика и химия обработки материалов*. – 1991. – № 6. – С. 130–134.
43. Лахтин Ю. М. Упрочнение поверхности титановых сплавов лазерным легированием / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган, Л. А. Теплова // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1984. – № 5. – С. 12–13.

44. Research progress on laser surface modification of titanium alloys / Y. S. Tian, C. Z. Chen, S. T. Li, Q. H. Huo // *Applied Surface Science*. – 2005. – P. 177–184.
45. Biswas A. Mechanical and electrochemical properties of laser surface nitrided Ti–6Al–4V / A. Biswas, L. Li, U.K. Chatterjee // *Scripta Materialia*. – 2008. – V. 59, is. 2. – P. 239–242.
46. Особенности лазерного упрочнения металлов в струе азота / А. А. Углов, В. А. Гребенников, В. Г. Панайоти и [др.] // *Физика и химия обработки материалов*. – 1984. – № 2. – С. 3–6.
47. Гордиенко А. И. Лазерное упрочнение титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 / А. И. Гордиенко, В. В. Ивашко, С. В. Бушик // *Физика и химия обработки материалов*. – 1989. – № 3. – С. 31–35.
48. Бекренев А. Н. Влияние лазерного легирования на изменение физико-механических свойств приповерхностных слоев титана / А. Н. Бекренев, Е. А. Филина // *Физика и химия обработки материалов*. – 1991. – № 4. – С. 116–121.
49. Упрочнение поверхности сплавов лазерным излучением / А. Г. Григорьянец, А. Н. Сафонов, В. М. Тарасенко [и др.] // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1983. – № 9. – С. 124–131.
50. Бекренев А. Н. Изменение структуры и свойств поверхностных слоев титана при лазерном легировании / А. Н. Бекренев, Е. А. Морозова // *Физика и химия обработки материалов*. – 1991. – № 6. – С. 117–123.
51. Перенос легирующего элемента в расплаве при облучении металлов Nd-лазером в газовых средах / Р. В. Арутюнян, В. Ю Баранов, Л. А. Большов [и др.] // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1988. – № 5. – С. 129–137.
52. Власов В.М. Обработка поверхности титана азотом / В. М. Власов ; пер. с англ. // *Surface Engineering – Металлургия*. – 1986. – Вып. 2, № 1. – С. 133–143.
53. Яманака Х. Нанесение покрытий TiN при помощи физических методов осаждения из паровой фазы / Хисахико Яманака // *Тюандзо то нэцу сери. Cast. Forg. and Heat Treat.* – 1980. – V. 33, № 4. – P. 49–55.
54. Matthews A. Problems in the physical vapor deposition of titanium nitride / A. Matthews, A. R. Lefkow // *Thin Solid Films*. – 1985. – 126, № 3. – P. 283–291.
55. Sundgren J. E. Microstructure of nitride and carbide coatings prepared by physical vapor deposition methods // Jan-Eric Sundgren, Birgit E. Jacobson, Mery Kay Hibbs // *Z. Metallk.* – 1984. – V. 75, № 11. – P. 855–861.
56. Sliding wear of titanium nitride thin films deposited on Ti–6Al–4V alloy by PVD and plasma nitriding processes / D. Nolan, S. W. Huang,

V. Leskovsek, S. Braun // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – № 200. – P. 5698–5705.

57. Khaled M. Electrochemical study of laser nitrided and PVD Tin coated Ti–6Al–4V alloy: The observation of selective dissolution / M. Khaled, B. S. Yilbas, J. Shirokoff // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 148, № 1. – P. 46–54.

58. Власов В. М. Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей / В. М. Власов. – М. : Машиностроение, 1987. – 304 с.

59. Yilbas B. S. Laser treatment and PVD TiN coating of Ti–6Al–4V alloy / B. S. Yilbas, S. Z. Shuja // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – I. 130–134, № 2–3. – P. 152–157.

60. Асанов Б. У. Нитридные покрытия полученные вакуумно-дуговым осаждением / Б. У. Асанов, В. П. Макаров // *Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета*. – 2002. – Т 2, № 2. – С. 7–15.

61. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом / Ю. Х. Ахмадеев, И. М. Гончаренко, Ю. Ф. Коваль, П. М. Щанин // *Письма в Журнал Технической Физики*. – 2005. – Т. 31. – Вып. 13. – С. 24–30.

62. Surface modification of Ti implants by plasma oxidation in hollow cathode discharge / M. A. M Silva, A. E. Martinelli, C. Jr. Alves, R. M. Nascimento, M. P. Tavora, C.D. Vilar // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – P. 2618–2626.

63. Лахтин Ю. М. Оптимизация газодинамических и энергетических параметров ионного азотирования / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган, В. Н. Шапошников // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1976. – № 6. – С. 2–6.

64. Будилов В. В. Ионное азотирование в тлеющем разряде с эффектом полого катода / В. В. Будилов, Р. Д. Агзамов // *Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении (ОТТОМ-4) : сб. док. Междунар. конф. – Харьков : Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»*. 4.2. – 2003. – С. 262–266.

65. Dong-Hau Kuo. A new class of Ti-Si-C-N coating obtained by chemical vapor deposition part II: low-temperature process / Dong-Hau Kuo, Kwon Wen Huang // *Thin Solid Films*. – 2001. – V. 394 (1–2). – P. 80–88.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
------------	---

Розділ 1.

Технологічні засади підвищення зносостійкості змащених трибосистем застосуванням мідьвмісних присадок

1.1. Вплив хімічних елементів у мастильних матеріалах на трибологічні властивості пар тертя.....	5
1.2. Металовмісні присадки у мастильних матеріалах	12
1.3. Аналіз і дослідження технології електрохімічного способу отримання порошків міді	17
1.4. Моделювання зношування змащених пар тертя при використанні мідного порошку.....	24
1.5. Аналіз впливу присадок в мастильні матеріали на процеси утворення шарів у зоні тертя	31
Література до розділу	36

Розділ 2.

Створення і дослідження наномодифікованих фторопластових матеріалів триботехнічного призначення

2.1. Фторопластові матеріали у технічних трибосистемах машин.....	39
2.2. Матеріали і методика досліджень властивостей фторопластових композицій	43
2.3. Аналіз умов роботи для підвищення зносостійкості поршневих ущільнюючих елементів компресорів АГНКС	48
2.4. Технологія нанесення на поверхню вуглецевої тканини фторопластового покриття для створення композиційних матеріалів	56
2.5. Результати розрахунково-аналітичних досліджень властивостей антифрикційних композиційних матеріалів.....	60
2.6. Результати експериментальних досліджень властивостей, структури та хімічного аналізу фторопластових матеріалів	66
2.7. Аналіз результатів досліджень властивостей та структури фторопластових матеріалів.....	72
Література до розділу	78

Розділ 3. Термоциклічна обробка як спосіб підвищення зносостійких властивостей сталей та сплавів

3.1. Суть та призначення термоциклічної обробки.....	83
3.2. Використання термоциклічної обробки для інтенсифікації та удосконалення процесів хіміко-термічної обробки	87
3.2.1. Традиційні методи хіміко-термічної обробки (механізм процесу та його недоліки).....	87
3.2.2. Інтенсифікація процесів дифузійного насичення сталей в умовах термоциклічної обробки	94
3.2.3. Обґрунтування технологічних схем хіміко-термічної обробки сталей з використанням ТЦО та оптимізація режимів обробки	97
3.3. Практичні результати використання ТЦО.....	105
3.3.1. Використання ТЦО для покращення властивостей інструментальних і конструкційних матеріалів	105
3.3.2. Удосконалення структури поршневого пальця двигуна трактора проведенням хіміко-термічної обробки.....	107
3.3.3. Використання термоциклічної обробки для підвищення експлуатаційних властивостей сталі 18ХГТ	119
3.3.4. Розробка режиму термоциклічної обробки для сталі 13Х.....	125
3.4. Перспективи використання термоциклічної обробки	131
3.4.1. Використання термоциклічної обробки для удосконалення структури і властивостей зварних з'єднань	131
3.4.2. Використання ТЦО для обробки кольорових сплавів.....	137
Література до розділу	138

Розділ 4. Підвищення зносостійкості технічних трибосистем застосуванням титану та його сплавів

4.1. Характеристика властивостей титану та його сплавів	139
4.2. Методи і технології поверхневого зміцнення титану та сплавів на його основі	143
4.3. Вплив низькотемпературного безводневого азотування в тліючому розряді на мікротвердість титанових сплавів.....	150
4.4. Вплив низькотемпературного азотування на товщину азотованого шару титанових сплавів	156
4.5. Структура і фазовий склад титанових сплавів при низькотемпературному азотуванні в тліючому розряді.....	159
4.6. Дослідження зносостійкості титанових сплавів.....	163
Література до розділу	172

Наукове видання

*Диха Олександр Володимирович,
Свідерський Владислав Петрович,
Дробот Ольга Савівна,
Машовець Наталія Сергіївна*

ТЕХНОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ ТЕХНІЧНИХ ТРИБОСИСТЕМ

Монографія

Відповідальний за випуск: ***В. С. Яремчук***

Технічне редагування, коректування і верстка: ***О. В. Чопенко***

Оформлення обкладинки: ***О. В. Бобровський***

Підписано до друку 27.09.2021.

Формат 30×42/2. Папір офс. Гарн. Times New Roman.

Друк різнографією. Ум. друк. арк. – 10,50. Обл.-вид. арк. – 17,20.

Тираж 50. Зам. № 168/21

Віддруковано редакційно-видавничим відділом ХНУ.
29016, м. Хмельницький, вул. Інститутська, 7/1.
Свідоцтво про внесення в Державний реєстр, серія ДК № 4489 від 18.02.2013 р.