

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) RU⁽¹¹⁾2231573⁽¹³⁾ C2

(51) МПК 7 C23C8/38

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 11.01.2012 - действует
Пошлина: учтена за 10 год с 20.07.2011 по 19.07.2012

(21), (22) Заявка: 2002119148/02, 19.07.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.07.2002

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2004

(45) Опубликовано: 27.06.2004

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1793004 A1, 23.01.1993. SU 1790625 A3,
23.01.1993. RU 2152452 C1, 10.07.2000. RU 5049591
A, 30.04.1995. RU 2036245 C1, 27.05.1995. US
4460415 A, 17.07.1984. EP 0013644 A1, 23.07.1980.

Адрес для переписки:

121309, Москва, ул. Новозаводская, 18, РКЗ, ОНТ,
нач. отдела

(72) Автор(ы):

Чеховой А.Н. (RU),
Бельков О.В. (RU),
Проконова Т.И. (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственный космический
научно-производственный центр им. М.В.
Хруничева (RU),
ООО Инженерный центр РИА "Передовые
технологии" (RU)

(54) СПОСОБ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТВЕРДОГО СПЛАВА И СТАЛИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химико-термической обработке стального и твердосплавного инструмента и может найти применение в различных отраслях машиностроения, горной, строительной, металлообрабатывающей и станкостроительной промышленности. При обработке изделий осуществляют нагрев струей низкотемпературной аргоновой плазмы следующего состава, мас. %: углерод 0,06-0,20; водород 0,04-3,50; кремний 0,16-0,80; азот или кислород 0,01-0,07; аргон остальное. Струю перемещают вдоль поверхности изделия со скоростью 1-15 мм/с. За счет направленного изменения физико-химических, механических и эксплуатационных свойств поверхностного и приповерхностных слоев и изделия в целом достигается повышение твердости и стойкости без уменьшения вязкости разрушения покрытия. 5 табл.

Изобретение относится к способам химико-термической обработки стального и твердосплавного металлообрабатывающего, породоразрушающего инструмента и изделий триботехнического назначения и может быть использовано в машиностроительной, горной, строительной, металлообрабатывающей, станкостроительной отраслях промышленности.

Естественный отбор большинства технологических способов химико-термической обработки определяется прежде всего экономикой и запросами времени. Применение новых методов поверхностной обработки является важнейшим компонентом повышения конкурентоспособности изделий и инструментов. Опытно-экспериментальным путем установлено, что перспективу имеет способ химико-термической обработки, способствующий повышению твердости и эксплуатационной стойкости изделий и инструментов за счет создания в их поверхностном и приповерхностном слоях

условий самоорганизации тонкопленочного покрытия на основе SiC.

Из научно-технической литературы известна технология и оборудование финишного поверхностного упрочнения изделий с нанесением тонких кремнийуглеродсодержащих пленок (Соснин Н. А., Тополянский П.А., Вичик Б. Л. Плазменные покрытия (технология и оборудование). - СПб: "Знание" России, СПбО, ДНТП, 1992). Активизация плазменной аргоновой струей дугового плазмотрона на поверхности основы и относительно малая концентрация реагентов (Si, C) в высокотемпературной газовой фазе повышает вероятность протекания реакции синтеза SiC и других соединений непосредственно на поверхности изделия в момент конденсации на ней реагентов или промежуточных продуктов, находящихся в газообразном состоянии. При этом плазмообразующий газ выбирается из условия химического взаимодействия с обрабатываемым материалом, стоимости, энергетических характеристик плазмы, стойкости электродов, ресурса работы плазмотрона, рабочего напряжения дуги.

Недостаток вышеуказанной технологии заключается в том, что пленочное покрытие, полученное методом финишно-плазменного упрочнения, имеет слоистую структуру состава SiO₂ 70-80%, SiC 20-30% и характеризуется малой толщиной 1-1,5 мкм, а это влияет на твердость и красностойкость материала режущего инструмента, что обуславливает его недостаточную стойкость.

Этот недостаток частично устранен в способе упрочнения деталей, включающем финишно-плазменное поверхностное упрочнение с нанесением кремнийуглеродсодержащих пленок, в котором после нанесения пленки деталь выдерживали в жидком азоте с последующей выдержкой на воздухе (патент РФ № 2164962, МКИ С 21 D 1/09). Согласно данному изобретению в результате воздействия холодом на кремнийуглеродистую кристаллическую решетку кремний наряду с углеродом сжимается, а при выдержке на воздухе переходит в износостойкое покрытие.

Этому способу присущи те же недостатки, что и первому аналогу, а именно ничтожно малая толщина кремнийуглеродсодержащего покрытия 0,001 мкм без удара холодом не позволяет улучшить показатели твердости и красностойкости, а повышение стойкости инструмента в данном случае связано с эффектом объемного упрочнения инструмента в результате удара холодом.

Ближайшим аналогом предлагаемого изобретения является "Способ химико-термической обработки изделий из твердого сплава", по а.с. № 1793004 МКИ С 23 С 8/38, согласно которому нагрев ведут газовой средой, содержащей, мас. %:

Азот 0,09-0,15

Углерод 0,09-0,15

Кремний 0,16-0,30

Водород 0,04-3,00

Аргон Остальное

а струю перемещают вдоль поверхности изделия со скоростью 4-5 мм/с.

Для осуществления способа по а.с. № 1793004 используется установка плазменной сварки УПС-301 с измененной конструкцией плазмотрона и питателем реагентов. Общий расход аргона составлял 162 л/ч, удельная мощность струи плазмы - 12,6 кВт/см². Часть аргона барботировали через кремнийорганическую жидкость (гексаметилдисилазан), обогащая его при этом углеродом и кремнием в количестве 0,09 и 0,16 мас. % соответственно по отношению к расходу аргона и, частично, азотом. Для введения в плазму водорода и основного количества азота в аргон добавляли аммиак, который, разлагаясь, обогащал плазму водородом и азотом.

Эксплуатационная стойкость после такой обработки повышается. Однако эффект повышения стойкости невелик из-за состава низкотемпературной аргоновой плазмы, содержащей углерод, кремний, водород в указанных мас. %, не создающих условий для формирования оптимальной химической структуры и толщины покрытия и приповерхностного слоя.

Задачей, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является повышение твердости и износостойкости стального и твердосплавного металлообрабатывающего, породоразрушающего инструмента и изделий триботехнического назначения.

Поставленная задача решается тем, что в способе химико-термической обработки стальных и твердосплавных изделий, включающем нагрев в газовой среде, содержащей углерод, кремний, водород, азот (кислород), аргон, обработку ведут струей низкотемпературной аргоновой плазмы следующего состава, мас. %:

Углерод 0,06-0,20

Водород 0,04-3,50

Кремний 0,16-0,80 (определяется массовым % связки)

Азот или кислород 0,01-0,07 (следы)

Аргон Остальное

а струю перемещают вдоль поверхности изделия со скоростью 1-15 мм/с.

Реализацию технологического решения осуществляют с помощью модернизированного дугового плазматрона УПНС-304М отечественного производства с блоком ФПУ и жидкостным питателем реагентов при атмосферном давлении без использования вакуумной камеры. В качестве наполнителя жидкого питателя реагентов используется кремнийорганический полимер типа полиорганосилоксан (полиорганосилазан).

Разные рабочие параметры плазматрона и состав реагентов позволяют по-разному ускорять компоненты будущего композиционного слоя, меняя его структуру. При этом характерное время перегруппировки атомов меняется от микросекунд до секунд с образованием новых стабильных химических соединений ближнего порядка (SiC, SiO₂). Особые квантовые свойства валентных связей Si определяют его склонность к образованию стабильных аморфных структур (например, SiO₂, как в обсидиане - вулканическом стекле). В условиях низкотемпературной плазмы избыточная энергия потока ионов из плазмы рассеивается растущей твердой структурой на массу за пико- и микросекунды, оставляя "подложку" холодной. В нашем случае формирование твердого нановещества в пленке и приповерхностном слое из ускоренных ионных пучков (ионный синтез) эквивалентно быстрому закаливанию на квазиаморфную структуру.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Многогранные неперетачиваемые твердосплавные пластины марки ВК8 (ГОСТ 19049-80) (МНП) нагревали струей низкотемпературной (до 3000°C) аргоновой плазмы. Данное технологическое решение реализовывали с помощью дугового плазматрона УПНС-304М отечественного производства при атмосферном давлении без использования вакуумной камеры. Рабочие параметры процесса: ток дуги плазматрона - 120 А, расход плазмообразующего аргона - 1,5-2 л/мин, расход транспортирующего аргона - 0,9-1,2 л/мин (фокусирующего (защитного) газа - 1,5-2 л/мин), мас.% состав плазмы и скорость перемещения пятна воздействия плазменной струи согласно формуле изобретения. Расстояние между насадкой плазматрона и изделием 10-15 мм, диаметр пятна воздействия - 5-12 мм, режим воздействия циклический (нагрев охлаждение, в т.ч. очищенным сжатым воздухом).

Часть аргона барботировали через кремнийорганическую жидкость (полиорганосилоксан), обогащая его при этом Si, С, Н в количестве 0,16%, 0,06%, 0,04% соответственно по отношению к расходу аргона. Кроме того, способ осуществляли при среднем и верхнем уровне значений компонентов.

Испытания на эксплуатационную стойкость МНП проводились при обработке:

А) Детали из стали 12Х18Н10Т на станке СТП-220ПФ с применением СОЖ. Стойкость оценивалась по соотношению деталей, обработанных упрочненными и не упрочненными МНП, до появления задиоров вследствие критического износа граней пластин (K_{эф}). Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость эксплуатационной стойкости МНП от состава газовой среды

№ п/п	Состав газовой среды, мас. %				K _{эф} .
	Si	С	Н	Аг	
1	0,16	0,06	0,04	остальное	1,2 – 1,3
2	0,48	0,13	1,75	остальное	1,7 – 1,9
3	0,8	0,2	3,50	остальное	1,8 – 2,0

Б) Детали из стали 07Х16Н6Ж на станке МК 6733 с применением СОЖ. Стойкость оценивали аналогично п.А. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость эксплуатационной стойкости МНП от состава газовой среды

№ п/п	Состав газовой среды, мас. %				К _{эф.}
	Si	C	H	Ar	
1	0,16	0,06	0,04	остальное	1,2 – 1,3
2	0,48	0,13	1,75	остальное	1,7 – 1,8
3	0,8	0,2	3,50	остальное	1,8 – 2,0

Эффективность процесса самоорганизации алмазоподобных наноструктур в поверхностном и приповерхностных слоях спеченной металлокерамики на основе твердого сплава ВК при воздействии плазмы указанного состава, содержащей Si, C, H в присутствии O₂ (скорость перемещения струи плазмы - один из факторов, влияющих на его концентрацию) определяется синтезом SiC, SiO₂ непосредственно, как на поверхности изделия, так и на развитых межфазных и субзеренных границах, вследствие чего в отличие от известных пленок SiC+SiO₂ [1] толщиной 1-1,5 мкм удалось получить композиционную структуру повышенной плотности с минимальным количеством примесей на глубину до 10 мкм за счет зернограничной эпитаксии на межфазных и межзеренных границах, значительно повышая демфирующую способность композита. При этом структурно-геометрическое соответствие фаз в "подложке" и нарастающих фаз определяется условиями их сопряжения. Блоки, из которых построена алмазоподобная решетка SiC, адаптированы к октаэдрическим пустотам WC "подложки" и являются изоморфными друг по отношению к другу в данных условиях среды обитания, где термодинамически выгоден ближний порядок атомов. При этом водород, в указанных в изобретении мас.% в плазме, устраняет разницу параметров сопрягающихся решеток фаз (внесение водорода уменьшает концентрацию дислокации в эпитаксиально-нарастающих зернограничных слоях). При последующих плазменных воздействиях, до 5 раз, происходит дальнейшая эпитаксия слоев SiC на подложке из SiC (при охлаждении из газовой фазы на поверхности покрытия SiC образуется пленка SiO₂).

Анализ распределения элементов по толщине нанесенного покрытия, проведенного с помощью Оже-электронной спектроскопии, позволил условно выделить три зоны. Микротвердость композита определялась с помощью микротвердомера ПМТ-3. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Распределение атомов элементов (ат. %) и микротвердости по толщине композита

Композит	O	Si	C	W	Микротвердость, HV _{0,1}
0,05 - 0,5 мкм	40-45	35-40	15-25	-	2400-2500
0,5 - 1,2 мкм	25-35	30-35	20-25	15-20	2200-2300
1,2 - 1,6 мкм	10-15	20-25	25-30	30-35	1800-2100

Благодаря развитой поверхности WC (W₂C)-фаз и повышенного содержания кремния, в сравнении с прототипом, в соединении SiC связано до 40% кремния, что значительно снижает объемную долю SiO₂ (до 60%).

Нанесенный композит - структура, обладающая ближним порядком - являясь диэлектриком, образует пленочный барьер, препятствующий схватыванию поверхности обрабатываемого изделия и режущих кромок инструмента, выполняющий функции износо-, коррозионно-, жаростойкого покрытия. При числе циклов более 5 микротвердость композита не растет, что косвенно указывает на завершение процессов формирования композиций наноструктур и их стабилизации на межзеренных и межфазовых границах.

Пример 2. Шаровой клапан шагового насоса (узел "шар-колодка") из нержавеющей марок стали

40X13 (шар) и ШХ15 (колодка) обрабатывали струей низкотемпературной (до 3000°C) аргоновой плазмы на дуговом плазмотроне УПНС-304М отечественного производства при атмосферном давлении без использования вакуумной камеры. Рабочие параметры процесса: ток дуги плазмотрона - 120 А, расход плазмообразующего аргона - 1,5-2 л/мин, расход транспортирующего аргона - 0,9-1,2 л/мин (фокусирующего (защитного) газа - 1,5-2 л/мин), мас.% состав плазмы и скорость перемещения пятна воздействия плазменной струи согласно формуле изобретения. Расстояние между насадкой плазмотрона и изделием 10-15 мм, диаметр пятна воздействия - 5-15 мм, режим воздействия циклический (нагрев - охлаждение, в т.ч. очищенным сжатым воздухом). Формирование твердого нановещества в пленке и приповерхностном слое из ускоренных ионных пучков (ионный синтез) эквивалентно быстрому закаливанию на квазиаморфную структуру.

Часть аргона барботировали через кремнийсодержащую жидкость (поли-органосилоксан), обогащая его при этом Si, C, H в количестве 0,16%, 0,06%, 0,04%, соответственно по отношению к расходу аргона. Кроме того, способ осуществляли при среднем и верхнем уровне значений компонентов.

Испытания на эксплуатационную стойкость шаровых клапанов проводили в рабочих условиях. Стойкость оценивали по периоду работы узла "шар-колодка" ($K_{эф.1}$ - отношение периода работы узла с упрочненной колодкой к узлу с не упрочненной). Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Зависимость эксплуатационной стойкости узла «шар – колодка» от состава газовой среды

№ п/п	Состав газовой среды, мас. %				$K_{эф.1}$
	Si	C	H	Ar	
1	0,16	0,06	0,04	Остальное	1,1 - 1,2
2	0,48	0,13	1,75	Остальное	1,3 - 1,5
3	0,80	0,20	3,50	Остальное	1,4 - 1,6

Эффективность процесса самоорганизации алмазоподобных наноструктур в поверхностном и приповерхностных слоях нержавеющей стали при воздействии плазмы указанного состава определяется синтезом SiC в железном каркасе непосредственно, как на поверхности изделия, так и на развитых межфазных и субзеренных границах, что позволило за счет зернограничной эпитаксии получить композиционную структуру повышенной плотности с минимальным количеством примесей на глубину до 10 мкм, значительно повышая демфирующую способность композита. Блоки, из которых построена алмазоподобная решетка SiC, адаптированы к тетраэдрическим пустотам "подложки" (решетки δ Fe), являясь изоморфными друг по отношению к другу. При этом водород в указанных в изобретении мас.% в плазме устраняет разницу параметров сопрягающихся решеток фаз. При следующих плазменных воздействиях, до 5 раз, происходит дальнейшая эпитаксия слоев SiC на подложке из SiC (при охлаждении из газовой фазы на поверхности покрытия SiC образуется пленка SiO₂).

Анализ распределения элементов по толщине нанесенного покрытия, проведенного с помощью Оже-электронной спектроскопии, позволил условно выделить три зоны. Микротвердость композита определялась с помощью микротвердометра ПМТ-3. Результаты представлены в таблице 5.

Распределение атомов элементов (ат. %) и микротвердости по толщине

композита

Покрытие	Ø	Si	C	Fe	Cr	Микротв-ть, HV
0,05 - 0,5 мкм	35-40	40-45	20-25	-	-	1300-1400
0,5 - 1,2 мкм	15-20	25-30	15-20	20-25	10-15	1200-1300
1,2 - 1,6 мкм	5-10	15-20	10-15	40-50	10-15	1000-1200

Благодаря развитой поверхности субзерен γ -Fe и повышенного содержанию кремния, в сравнении с прототипом, в соединении SiC связано до 40% кремния, что значительно снижает объемную долю SiO₂ (до 60%).

Кремнийсодержащий композит - структура, обладающая ближним порядком - являясь диэлектриком, образует пленочный барьер, препятствующий схватыванию поверхности обрабатываемого изделия и режущих кромок инструмента, выполняющий функции износо-, коррозионно-, жаростойкого покрытия. При числе циклов более 5 микротвердость композита не растет, что косвенно указывает на завершение процессов формирования композиций наноструктур и их стабилизации на межзеренных и межфазовых границах.

Эффект от использования предлагаемого способа химико-термической обработки изделий из твердого сплава достигается за счет направленного изменения физико-химических, механических и эксплуатационных свойств поверхностного и приповерхностных слоев и изделия в целом с формированием наноструктурных алмазоподобных композитов на основе карбида кремния; увеличения микротвердости; значительного уменьшения коэффициента трения; получения пленочного коррозионно-стойкого и жаропрочного покрытия повышенной плотности с пониженным коэффициентом теплопроводности, химически инертного к агрессивной среде. И кроме того, удалось значительно повысить демфирующую способность композита за счет создания в поверхностных слоях сжимающих напряжений и зернограничной эпитаксии (ориентированного роста кристаллов одной фазы на поверхности другой) пленочного покрытия на межфазных и межзеренных границах "подложки". Совместное воздействие химических элементов струи низкотемпературной аргоновой плазмы процентного состава, указанного в изобретении, создает условия для самоорганизации алмазоподобного композита на основе SiC в поверхностном и приповерхностном слоях изделия в количественном отношении, обеспечивающем гарантированно высокую стойкость к ударно-абразивному износу.

Формула изобретения

Способ химико-термической обработки изделий из твердого сплава и сталей, при котором ведут нагрев струей низкотемпературной аргоновой плазмы, содержащей углерод, кремний, водород и аргон, которую перемещают вдоль поверхности изделия, отличающийся тем, что используют низкотемпературную аргоновую плазму следующего состава, мас. %:

Углерод 0,06 - 0,20

Водород 0,04 - 3,50

Кремний 0,16 - 0,80

Азот или кислород 0,01 - 0,07

Аргон Остальное

а струю перемещают со скоростью 1-15 мм/с.