

**НИТУ «МИСиС»**

**Кафедра ЛТ и ХОМ**

**Павлов Ю.  
А.**

**ПОКРЫТИЯ  
МАТЕРИАЛОВ**  
**Лекции**

**Москва 2016**

## **ВВЕДЕНИЕ**

**ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ  
«ПОКРЫТИЯ МАТЕРИАЛОВ»;  
СТРУКТУРА И ОБЪЁМ ДИСЦИПЛИНЫ  
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

## **Цели освоения дисциплины**

Целью освоения дисциплины (модуля) является получение базовых теоретических знаний по технологиям нанесения покрытий материалов и напыления тонких плёнок на поверхности изделий разного назначения.

### **Основными задачами дисциплины являются:**

- ознакомление с классификацией основных видов покрытий материалов в соответствии с их функциональным назначением и областями применения;
- изучение физико-химических процессов нанесения основных видов защитных и декоративных покрытий металлов, разных видов камней и инструментальных материалов;
- изучение технологических схем и режимов нанесения покрытий различными методами;
- ознакомление с методами напыления тонких плёнок на поверхности изделий высокоэнергетическими потоками частиц и пучками лазерного излучения.

### **В результате освоения дисциплины обучающийся должен:**

#### **Знать:**

строение и свойства поверхностного слоя основных видов материалов; принципы оценки поверхностной энергии материалов в разных фазовых состояниях; основные методы формирования поверхности твёрдого тела; назначение и области применения покрытий материалов в современном производстве; классификация покрытий и методов их получения; технологические схемы и основные режимы процессов: контактного нанесения покрытий наплавкой, сваркой, прокаткой и прессованием; химического и электрохимического нанесения покрытий; газо-термического и газодинамического нанесения покрытий; плазменного и газо-плазменного нанесения покрытий; детонационно-газового напыления покрытий; физического осаждения тонких плёнок из газовой фазы и химического осаждения из паровой фазы; диффузионного нанесения покрытий.

#### **Уметь:**

проводить анализ основных преимуществ и недостатков каждого изучаемого метода нанесения защитных и декоративных покрытий разных видов материалов.

#### **Владеть:**

практическими навыками выбора метода и технологии нанесения покрытий на металлы, разные виды камней и инструментальные материалы.

## Структура дисциплины

№ п/п	Дидактические единицы (в составе разделов) дисциплины для дисциплин федерального компонента	С е м е с т р	Н е д е л я с е м е с т р а	Общий объем – 72 ч. (2 зач. ед.) Трудоемкость видов учебной работы обучающихся, включая самостоятельную работу (в часах)										Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра)  Форма промежуточной аттестации (по семестрам)	
				Аудиторная					Внеаудиторная						
				Лк	Кс	ПР	Лб	Кр	Кол	СР	НР	КП	КР		
1	Назначение, области применения и классификация покрытий	8	1,2	4						4					УО-1 (2 нед.)
2	Физико-химические процессы на поверхности материала при нанесении покрытия	8	3-6	6		2				8					УО-1 (4 нед.) ПР-4( 6 нед.)
3	Технологические схемы и характеристики процессов покрытия материалов	8	7-9	4	1	2				6					УО-2 (8 нед.) Пр-4 (9 нед.)
4	Контактные и диффузионные методы нанесения покрытий	8	10-11	4	1					4					УО-2 (11 нед.)
5	Химические и электрохимические методы нанесения покрытий	8	12-14	6	1					4					УО-2 (13 нед.)
6	Термические и газотермические методы нанесения покрытий	8	15-17	6	1					6					УО-2 (15 нед.) Пр-5 (17 нед.)

## Основная учебная литература:

1. Павлов Ю.А. Технология обработки материалов: Учебное пособие 2-х кн. Кн.1. Теория процессов и базовые методы обработки материалов (гл.2. Процессы термической и химико-термической обработки материалов, с. 36 – 67).– М.: МГГУ, 2013. – 228 с.

2. Павлов Ю.А. Технология обработки материалов: Учебное пособие 2-х кн. Кн.2. Высокоэнергетические методы обработки и покрытия материалов. – М.: МГГУ, 2014. – 238 с.

### Дополнительная литература

1. ГОСТ 9.301-78. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Технические требования.
2. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические, неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких плёнок. – М.: Техносфера, 2007.
3. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкоплёночной технологии. – М.: Техносфера, 2010. – 528 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебник для вузов. – М.: Химия, 2001. - 644 с. Электронный вариант (<http://www.chemistry-chemists.com/> Chemister /Electrochemistry/damaskin.djvu)
5. Балдаев Л. Х., Борисов В. Н., Вахалин В. А. Газотермическое напыление: Учебное пособие для вузов/ Под общ. ред. Л. Х. Балдаева. — М.: Маркет ДС, 2007. — 344 с
6. Спектор Ю.Е., Еромасов Р.Г. Технология нанесения и свойства покрытий: Курс лекций. – Красноярск: СибФУ, Институт цветных металлов и материаловедения, 2008. – 271 с. Электронный вариант (<http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/umk/eromasov/u-lectures.pdf>)
7. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. – М.: Наука, 2000. – 496 с.
8. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. – М.: Мир, 2000. - 516 с.
9. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехники. – Л.: Машиностроение, 2000. - 269 с.

**ГЛАВА 1**  
**Основные понятия и определения**  
**Физико-химические процессы на**  
**поверхности материала**  
**при нанесении покрытия**

## ***1.1. Основные понятия и определения***

**Покрытие** в материаловедении – это нанесённый на объект относительно тонкий поверхностный слой из другого материала.

**Покрытие** — искусственно сформированный на поверхности изделия или конструкции слой, отличающийся от материала основы по составу и физико-химическим свойствам.

Целью нанесения покрытия является улучшение поверхностных свойств основного материала, обычно называемого материалом подложки.

Покрытия улучшают, среди прочих, такие свойства, как внешний вид, смачиваемость, стойкость к коррозии, износостойкость, стойкость к высоким температурам, электропроводность и т.д.

Покрытия могут наноситься в жидкой, газообразной или твёрдой фазах, но в результате они составляют одно целое с основным материалом.

Покрытие, как правило, наносится только на работающую часть детали изделия, реже – на всю поверхность.

На различные части поверхности одного объекта могут наноситься разные покрытия.

В последнее время применяются многослойные покрытия.

## **1.2. Процессы адгезии и когезии в поверхностном слое материалов подложки и покрытия**

**Адгезия** (от [лат.](#) *adhaesio* — прилипание) в физике — процесс сцепления поверхностей разнородных твёрдых и/или жидких тел.

Адгезия обусловлена межмолекулярным взаимодействием (Ван-дер-ваальсовыми, полярным, иногда — образованием химических связей или взаимной диффузией) в поверхностном слое и характеризуется удельной работой, необходимой для разделения поверхностей.

В некоторых случаях адгезия может оказаться сильнее, чем *когезия*, то есть процесс сцепления внутри однородного материала. В таких случаях при приложении разрывающего усилия происходит когезионный разрыв, то есть разрыв в объёме менее прочного из соприкасающихся материалов.

Адгезия существенно влияет на природу трения соприкасающихся поверхностей: так, при взаимодействии поверхностей с низкой адгезией трение минимально. В качестве примера можно привести материал политетрафторэтилен (тефлон), который в силу низкого значения адгезии в сочетании с большинством материалов обладает низким коэффициентом трения.

Некоторые вещества со слоистой кристаллической решёткой (графит, дисульфид молибдена), характеризующиеся одновременно низкими значениями адгезии и когезии, применяются в качестве твёрдых смазок.

### 1.3. Теории физико-химического процесса

Адгезия представляет собой крайне сложное явление, с чем связано существование множества теорий, трактующих этот процесс с различных позиций. В настоящее время известны следующие теории адгезии:

**Адсорбционная теория**, согласно которой процесс осуществляется в результате адсорбции адгезива на порах и трещинах поверхности субстрата.

**Адсорбция** (лат. *ad* — на, при, в; *sorbeo* — поглощаю) — увеличение концентрации растворённого вещества у поверхности раздела двух фаз (твёрдая фаза - жидкость, конденсированная фаза - газ) вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия в этом разделе. Десорбция — процесс, обратный адсорбции.

Адсорбция является частным случаем сорбции.

**Сорбция** (от лат. *sorbeo* — поглощаю) — поглощение твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды. Поглощаемое вещество, находящееся в среде, называют сорбатом, поглощающее твёрдое тело или жидкость — сорбентом.

**Механическая теория** рассматривает адгезию как результат проявления сил межмолекулярного взаимодействия между контактирующими молекулами адгезива и субстрата.

**Электрическая теория** отождествляет систему адгезив–субстрат с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контакте двух разнородных поверхностей, — с обкладкой конденсатора.

**Электронная теория** рассматривает адгезию как результат молекулярного взаимодействия поверхностей, различных по своей природе.

**Диффузионная теория** сводит явление к взаимной или односторонней диффузии молекул адгезива и субстрата.

**Химическая теория** объясняет адгезию не физическим, а химическим

**ГЛАВА 2**  
**Классификации методов**  
**нанесения покрытий на поверхности**  
**изделий**

### ***2.1. Классификация покрытий по характеру расположения на поверхности***

Покрытия подразделяются на наслоенные и диффузионные (или внедренные).

**Наслоенное покрытие** — покрытие, сформированное на внешней поверхности изделия или конструкции, имеющее чёткую границу раздела с основной:

ламинация, глазурь, полимерные покрытия (например, тефлон).

**Диффузионное покрытие** — покрытие, сформированное за счёт внедрения в материал основы без существенного изменения начальных размеров изделия.

Возможны покрытия, имеющие промежуточный характер (диффузионно-наслоенные).

### ***2.2. Классификация по методам нанесения покрытий***

Существующие методы нанесения покрытий делятся на следующие основные группы:

**Химическое осаждение** — получение покрытий из водных растворов солей, основанное на реакциях восстановления.

**Электрохимическое осаждение** — получение покрытий на металлах из растворов или расплавов электролитов под действием электрического тока.

**Газотермическое напыление** — получение покрытия из частиц дисперсного материала, нагретых и ускоренных с помощью высокотемпературной газовой струи.

**Газодинамическое напыление** — получение покрытия сверхскоростным потоком напыляемого металлического порошка совместно с абразивом (наждаком, корундом и т.д.).

**Вакуумное напыление** — получение покрытия из парогазовой фазы с использованием контролируемых процессов испарения, синтеза, конденсации и сорбции вещества покрытия в виде отдельных атомов и молекул в вакууме.

**Диффузионное насыщение** — получение покрытия путем легирования металлами и неметаллами поверхностного слоя основного материала при нагревании в среде.

## ***2.3. Классификация методов получения покрытий, основанная на различиях агрегатного и физического состояния наносимого вещества***

### **2.3.1. Получение покрытий из парогазовой фазы**

#### **2.3.1.1. Физические методы напыления покрытий испарением в вакууме:**

- термическое испарение нагревом прямым прохождением тока, радиационным, индукционным нагревом;
- прямое электронно-лучевое испарение;
- катодное распыление;
- высокочастотное распыление;
- магнетронное распыление;
- ионно-лучевое распыление;
- реактивное испарение и распыление;
- ионное осаждение.

#### **2.3.1.2. Химические (газофазные) методы напыления покрытий испарением:**

- пиролиз , т.е. разложение летучих соединений металлов и неметаллов на составляющие менее тяжёлые молекулы, или элементы под действием повышения температуры;
- восстановление летучих соединений водородсодержащими веществами или парами металлов;
- гидролиз, т.е. разложение исходного вещества с образованием новых соединений при взаимодействии с водой, в частности разложение газообразных галогенидов водяным паром или водяным газом;
- реакции диспропорционирования, в результате которой образуются соединения, содержащие один и тот же элемент в разных степенях окисления;
- высокотемпературное прямое окисление кислородом газообразных галогенидов или бескислородных металлоорганических соединений, в молекулах которых существует связь атома металла с атомами углерода.

### 2.3.1.3. Диффузионное насыщение сорбцией (поглощением) паров и газов:

- контактные способы;
- неконтактные способы.

### 2.3.2. Получение покрытий из расплавов и полурасплавов

#### 2.3.2.1. Эмалирование

#### 2.3.2.2. Капельное напыление:

- газотермическое напыление (электродуговая металлизация, газопламенное, плазменное и детонационное напыление);
- лазерное напыление;
- распыление взрывающихся проволочек.

#### 2.3.2.3. Погружение в расплав:

- погружение в расплавы металлов (цинкование, алюминирование);
- погружение в расплавы солей;
- остекловывание.

### 2.3.3. Получение покрытий из твёрдых веществ и их аэросмесей

2.3.3.1. Диффузионное насыщение (химико-термическая обработка).

2.3.3.2. Плакирование – нанесение на металл слоя другого металла при совместной деформации материалов в нагретом состоянии, т.е термомеханическим способом.

2.3.3.3. Припекание - процесс получения покрытий, который заключается в нанесении на поверхность детали порошкового слоя и нагрева его до температуры, обеспечивающей спекание порошкового материала и образование прочной диффузионной связи с деталью.,

2.3.3.4. Вжигание - нанесение на поверхность диэлектрика специальной пасты, содержащей мелкодиспергированный металл или его соединения и органическую связку, с последующей сушкой для удаления летучих компонентов связки и обжигом при высокой температуре, достаточной для сгорания твердых частей органической связки и образования слоя металла.

2.3.3.5. Нанесение в кипящем слое.

2.3.3.6. Втирание под давлением (ротапринтный метод).

2.3.3.7. Газодинамическое напыление порошковыми материалами.

### 2.3.4. Получение покрытий из растворов и тонких суспензий

#### 2.3.4.1. Электрохимическое осаждение:

- осаждение покрытий из металлов и сплавов из растворов солей;
- получение комбинированных электрохимических покрытий (КЭП) из тонких суспензий;
- электрохимическое оксидирование— создание оксидной плёнки на поверхности изделия или заготовки в результате окислительно-восстановительной реакции.

#### 2.3.4.2. Химическое осаждение:

- нанесение металлов на металлы восстановлением и контактно-обменным отложением;
- нанесение металлов на неметаллы;
- нанесение неметаллов на металлы (оксидирование, фосфатирование, хроматирование, метод растворной керамики);
- нанесение металлов на неметаллы (гидролиз металлоорганических соединений, метод растворной керамики).

2.3.5. Нанесение твёрдо-жидких веществ с последующей термообработкой  
(шликером- густой смеси тонкоразмолотых размешанных на воде силикатных материалов, пульп, грубых суспензий, настоев) методами:

- окунания,
- облива,
- пульверизации,
- электрораспыления,
- электрофореза,
- торкретирования- нанесения на поверхность слоя бетона, штукатурки или глины для выравнивания,
- обмазки.

**ГЛАВА 3**  
**Технологические методы**  
**нанесения покрытий на поверхности**  
**изделий**

### 3.1. Технологии химико-термической поверхностной обработки металлов

*Химико-термическая обработка (ХТО)* – процесс нагрева и выдержки металлических, а в ряде случаев и неметаллических, материалов при высоких температурах в химически активных твёрдых, жидких, газообразных средах.

Химико-термическую обработку проводят с целью обогащения поверхностных слоёв изделий определёнными элементами. Их называют, насыщающими элементами или компонентами насыщения. В результате ХТО формируется *поверхностный диффузионный слой*, в котором изменяется химический и фазовый состав материала. В свою очередь, изменение химического состава обуславливает изменения структуры и свойств поверхностного диффузионного слоя.

Обычно химико-термическая обработка осуществляется при помещении детали в среду, богатую элементом, который диффундирует в металл.

В наиболее частом случае газового окружения при ХТО происходят три основных процесса: *диссоциация* – распад молекул и образовании активных атомов диффундирующего элемента (например, атомов углерода и азота, способных растворяться в металле:  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  или  $\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H} + \text{N}$ ); *адсорбция* – поглощении поверхностью свободных атомов на границе газ-металл, если диффундирующий элемент *B* способен растворяться в основном металле *A*; *диффузия* – проникновение насыщающего элемента вглубь металла.

В результате трёх перечисленных процессов образуется диффузионный слой, характеризующийся тем, что на поверхности концентрация диффундирующего элемента наибольшая и постепенно падает по мере удаления от поверхности.

### 3.1.1. Методы химико-термической поверхностной обработки

Существующие методы химико-термической обработки металлов можно разделить на три основные группы в зависимости от фазового состояния насыщающей среды:

- из твёрдой фазы (в основном, из порошковых засыпок);
- из жидкой фазы;
- из газовой (или паровой) фазы.

Особо выделяют метод ХТО в ионизированных газах – в плазме тлеющего разряда. Насыщение из паст (обмазок) в зависимости от состава, консистенции обмазки и температурно-временных условий процесса можно отнести к одной из указанных выше групп ХТО.

В зависимости от диффундирующего элемента различают *однокомпонентные и многокомпонентные процессы* химико-термической обработки.

К однокомпонентным процессам ХТО относятся: цементация – насыщение углеродом; азотирование – насыщение азотом; алитирование – насыщение алюминием; хромирование – насыщение хромом; борирование – насыщение бором; силицирование – насыщение кремнием.

Многокомпонентными процессами ХТО являются: нитроцементация – насыщение азотом и углеродом; боро- или хромоалитирование – насыщение, бором или хромом и алюминием, соответственно; хромосилицирование – насыщение хромом и кремнием и т.д.

На практике химико-термической обработке обычно подвергают стали и чугуны, реже – сплавы на основе тугоплавких металлов и твёрдые сплавы и ещё реже – сплавы цветных металлов, хотя практически все металлы могут образовывать диффузионные слои с большинством химических элементов. Например, в ювелирном деле применяются химико-тепловые процессы *серебрения и золочения* изделий.

(подробнее см. [1] , стр.55 – 61).

### **3.1.2. Облагораживание ювелирно-поделочных и ювелирных камней методом термохимической обработки (ТХО)**

Облагораживание выполняется с целью улучшения окраски ювелирных камней посредством следующих видов воздействий: диффузионным пропитыванием различными химическими веществами; термохимическим воздействием; облучением высокоэнергетическими потоками, например пучком ионов с энергией от 10 до 2000 КэВ; комплексным использованием разных воздействий.

Наиболее широко для этой цели используется термохимическая обработка (ТХО), т.к. с её помощью можно выполнить облагораживание камня во всём его объёме, сделать изменённый цвет устойчивым во времени и необратимым в нормальных условиях. Окраска представляет собой спектр световых волн, которые не поглотились минералом при прохождении через него света или отражении от его поверхности. Ответственными за окраску являются те или иные оптически активные центры в минерале, которые избирательно поглощают свет определённых длин волн. Изменение свойств этих центров окраски цветных камней осуществляется при их термохимической обработке. Основными переменными величинами, доступными для регулирования при проведении ТХО цветных камней, являются: сила окислительно-восстановительного действия среды; рабочая температура; скорость нагрева; время выдержки при рабочей температуре.

Характер среды, в которой проводится термохимическая обработка, является фактором, определяющим направление процесса облагораживания цветных камней.

Рассмотрим этот процесс на примере *цветных сапфиров*, в химический состав которых входят: корунд  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , основные примеси хрома (ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ), железа (ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ) и титана (ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и твёрдая фаза – рутил  $\text{TiO}_2$ ), а также дополнительные примеси V, Ni, Mn, Mg.

Окраска корундов обуславливается, главным образом, ионами  $\text{Al}^{3+}$ , которые замещаются ионами примесей во время кристаллизационного процесса. Основные примеси образуют тона окраски цветных сапфиров, т.е. являются их хромофорными центрами. В зависимости от концентраций и количественных соотношений хромофорных примесей окраска корундов будет обладать различной насыщенностью. Дополнительные примеси влияют только на оттенки в окраске сапфиров.

При окислительной среде происходит образование дополнительных количеств оксида железа Fe(III), т.е.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что вызовет усиление интенсивности жёлтых оттенков в окраске.

В восстановительной среде количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  уменьшается, тем самым снижается интенсивность жёлтых оттенков.

При восстановлении железа образуются новые хромофорные центры – оксиды FeO, т.е. Fe(II), и  $\text{TiO}_2$ , т.е. Ti(IV), придающие камню синие тона. Концентрация оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , т.е. Cr(III), придающая красный цвет, не изменяется ни при окислительной, ни при восстановительной ТХО.

Таким образом, окраска образцов сапфира после ТХО будет складываться из изменяемых центров окраски Fe - Ti и той, которая вызвана центрами окраски  $\text{Cr}^{3+}$ , не претерпевающими изменений при термообработке. Влияние на окраску цветных сапфиров основных хромофорных центров представлено в табл.1

Таблица 1

## Влияние основных хромофорных примесей на окраску сапфиров

Название примесей	Окраска	Центры окраски	Эффект проявления
Cr (III)	Красный	$\text{Cr}^{3+}$ $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$	В видимой области оптического спектра проявляются две интенсивные широкие полосы поглощения, обусловленные разрешёнными электронными переходами в ионах $\text{Cr}^{3+}$
Fe (III)	Жёлтый	$\text{Fe}^{3+}$ $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$	Полосы поглощения $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ проявляются в том же спектральном диапазоне, что и изолированных ионов $\text{Fe}^{3+}$ , но имеют бóльшую интенсивность
Fe (II)	Зеленовато-голубоватый	$\text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$	Полосы поглощения, связанные с $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ , лежат вне видимого диапазона оптического излучения и слабо влияют на окраску
Fe (II) и Ti(IV)	Синий	$\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Ti}^{4+}$ $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$	Если сапфир содержит только малое количество ионов $\text{Fe}^{2+}$ или только $\text{Ti}^{4+}$ , то он может оставаться бесцветным; однако, когда и $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Ti}^{4+}$ присутствуют одновременно и в соседних положениях решётки, получается интенсивный синий цвет

Рабочая температура термообработки сапфира для сохранения его ювелирного качества не должна превышать 1800 °С. Определённые температурные диапазоны позволяют достичь требуемого цветового эффекта. Например, в восстановительных средах при  $T = 1150 - 1400$  °С, когда процесс преобразования  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  проходит наиболее интенсивно, заметно уменьшаются желтоватые и коричневатые оттенки в оранжево-красных сапфирах (группы RO/OR, oR по классификации GIA GemSet). Восстановительная термообработка при  $T = 1400 - 1700$  °С преобразует красно-оранжевые сапфиры (группа rO) в зависимости от силы восстановительного действия среды сначала в красные (R), а затем в вишнёвые (stpR) и фиолетовые (rP) тона.

Время выдержки при рабочей температуре сильно влияет на эффективность облагораживания из-за диффузионного характера процессов ТХО: сначала происходит восстановление элементов примеси в поверхностных слоях, а затем по всему объёму камня. Оптимальное время выдержки определяется минимальной длительностью процесса термообработки, после которой не происходит заметное изменение цвета камня. Для сапфиров время выдержки при ТХО находится в диапазоне от 20 до 60 мин.

Скорость нагрева до рабочей температуры и охлаждения в процессе термообработки определяется свойствами цветных камней. Например, для цветного сапфира нагрев следует осуществлять со скоростью 7- 15 °С/мин. Тогда нагрев до максимальной температуры 1800 °С проводится в течение 120 - 260 мин.

Восстановительная термообработка разновидностей жёлто-зелёных сапфиров, взятых в качестве

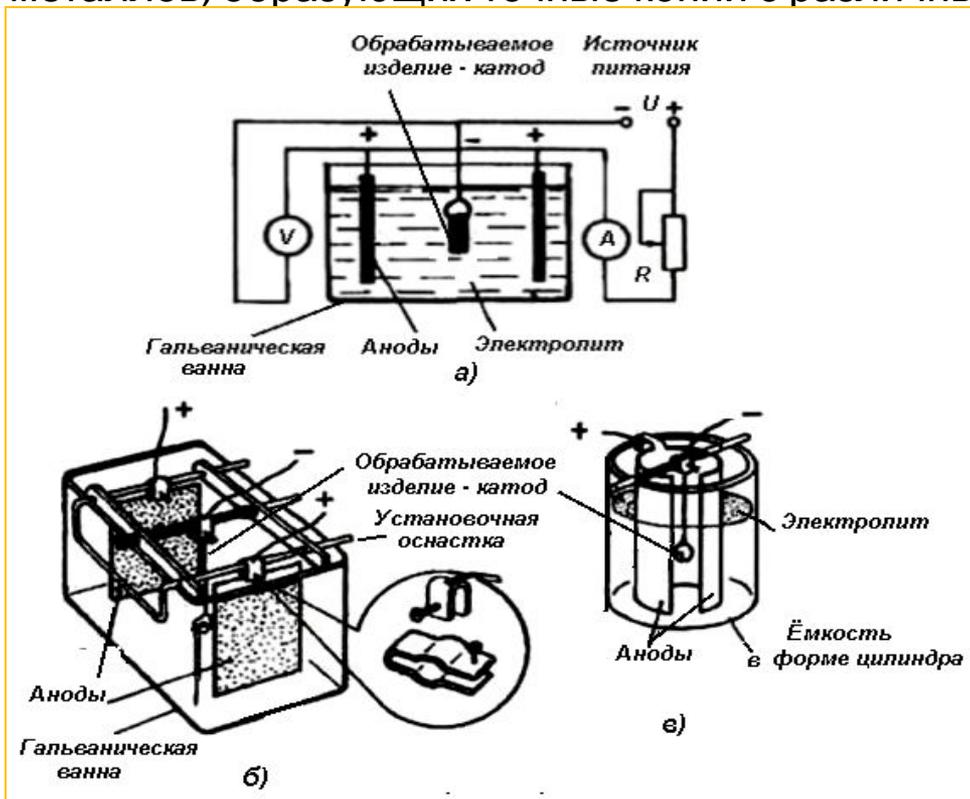
э  
р: Таблица 2  
*Цветовые характеристики эталонных сапфиров после ТХО с разными режимами*

Режимы ТХО		Эталонные образцы сапфиров	
Рабочая температура, °С	Время выдержки, мин	styG4/4	styG4/3
1200	20	yG5/3	yG5/2
	40	yG5/3	yG6/3
	60	slyG5/3	slyG6/3
Обозначения ступеней цвета по GIA GemSet)	y – yellow; G – green; yG – yellowish green; styG – strongly yellowish green; slyG – slightly yellowish green		

### 3.2. Гальванотехническое покрытие материалов

Гальванотехника (гальваника) – область прикладной электрохимии, охватывающая процессы электролитического осаждения металлов на поверхность металлических и неметаллических, но токопроводящих изделий.

Гальванизация – это метод покрытия одного металла каким-либо другим путём электролиза. Гальванизация включает в себя *гальваностегию* – получение на поверхности изделий прочно сцеплённых с ней тонких металлических покрытий и *гальванопластику* – формирование легко отделяющихся, относительно толстых слоёв металлов, образующих точные копии с различных предметов, так называемых матриц.



Схемы процесса гальванизации (а) и его технологического оснащения: б - гальваническая ванна; в - гальваническая ёмкость в форме цилиндра

Гальванотехника основана на процессах электрического осаждения на катоде, в качестве которого используется покрываемое изделие в гальваностегии или матрица в гальванопластике, положительно заряженных ионов металлов из водных растворов их соединений – электролитов при пропускании через них постоянного электрического тока.

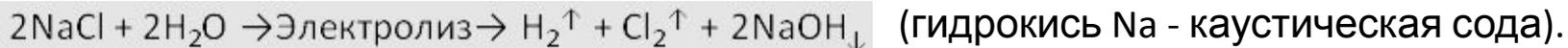
Технологический процесс выполняется в гальванических ваннах или ёмкостях другой формы из химически нейтрального материала: керамики, эмалированного чугуна, футерованной свинцом или винипластом стали, органического стекла и других

### 3.2.1. Физико-химический процесс гальванотехнического покрытия токопроводящих материалов

Основными химическими процессами в гальванотехнике являются окислительные и восстановительные реакции на аноде и катоде, т.е. изменение водородного показателя  $pH$  электролита, количественно выражающего степень активности водорода.

На аноде под действием потока электронов  $\bar{e}$  происходит реакция окисления, а на катоде – реакция восстановления с образованием газовой фазы.

Например, для электролита в виде раствора  $NaCl$  общий физико-химический процесс электролиза можно записать в следующем виде:



По мере химического преобразования, осаждения на катоде и в осадок в ванну подаётся новая порция электролита.

Качество гальванизации определяется материалами анода и катода, типом и составом электролита, режимом электролиза, т. е. плотностью тока  $j$ , а также температурой  $T$  и интенсивностью перемешивания электролита, характеризуемой скоростью  $v_{\text{э}}$  его протекания в ванне.

Различают электролиты на основе простых или комплексных химических соединений. Первые значительно проще, дешевле и при интенсивном перемешивании допускают применение высо-ких плотностей тока, что ускоряет процесс электролиза.

Например, процесс цинкования металлических изделий простой формы протекает в электролите на основе раствора сернокислого цинка ( $ZnSO_4$ ) в присутствии коллоидно-дисперсных доба-вок (желатина, сульфитного щёлока и других), улучшающих структуру катодного осадка и повы-шающих интенсивность электролиза с допускаемой плотностью тока  $j \leq 300 \text{ А/м}^2$  при  $T = 30 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$ . При интенсивном воздушном перемешивании электролита ( $v_{\text{э}} = 1,2 - 1,4 \text{ м/с}$ ) допустимая плотность тока возрастает до  $j \leq 30 \text{ кА/м}^2$ .

Электролиты на основе комплексных химических соединений используются для тонких гальванопокровтий сложных изделий: например, для цинкования таких изделий применяют щёлко-но-цианистые электролиты  $Na_2Zn(CN)_4$  или другие комплексные соли цинка.

**3.2.2. Виды гальванических покрытий токопроводящих материалов (ГОСТ 9.303-84)**  
Цинкование – покрытие поверхности токопроводящих материалов от атмосферной, подводной и подземной коррозии. Толщина цинкового покрытия зависит от условий эксплуатации изделий и может достигать значений  $h_{\text{п}} = 60$  мкм.

**Меднение** – покрытие поверхности металла медью толщиной  $h_{\text{п}} = 1 - 60$  мкм. Осаждённая при электролизе медь имеет красивый золотисто-розовый цвет. Благодаря свойству пластичности меднёные поверхности хорошо полируются. Однако они легко реагирует с влагой и углекислотой воздуха, а поэтому относительно быстро покрываются окислами и темнеют.

Особое значение меднение приобретает в многослойных покрытиях, где образует промежуточные слои между основным металлом и покрытиями из драгоценных сплавов.

**Никелирование** – покрытие металла никелем толщиной  $h_{\text{п}} = \leq 60$  мкм. Изделия, покрытые никелем, хорошо полируются до зеркального блеска, приобретают красивый декоративный вид. Никель защищает сталь от коррозии только при условии отсутствия пористости покрытия. Поэтому широкое применение получило никелирование в многослойных покрытиях изделий; его применяют обычно с подслоем осаждённой меди.

**Хромирование** – процесс покрытия металлических изделий хромом толщиной  $h_{\text{п}} \leq 90$  мкм. Хром обладает большой стойкостью против воздействия многих кислот и щелочей. Хромирование применяют для увеличения отражательной способности поверхностей изделий, например в производстве зеркал, отражателей, прожекторов, для защитно-декоративных целей. Для повышения износостойкости трущихся поверхностей поршневых цилиндров, мерительных инструментов, штампов, матриц и пресс-форм применяют так называемое пористое хромирование. Кроме того, хромированные покрытия применяют для восстановления первоначальных размеров изношенных деталей, увеличивая тем самым срок службы изделий.

**Железнение** – процесс электролитического осаждения железа на детали из низкоуглеродистой стали с целью защиты от коррозии, восстановления размеров или для придания износостойкости и твёрдости поверхностям латунных и медных печатных клише.

*Лужение* – процесс нанесения на металл оловянного покрытия для защиты от коррозии изделий чёрных металлов, латуни и меди. Лужение осуществляется в щелочных или кислых электролитах. Широко применяется в пищевой промышленности, в электро- и радиотехнике и в технологии пайки металлов.

*Кадмирование* – процесс нанесения тонких покрытий из кадмия толщиной  $h_n = 15 - 25$  мкм на поверхности стальных изделий с целью защиты их от атмосферной коррозии в тропическом климате. Однако присутствие  $SO_2$  в атмосфере промышленных районов снижает защитные свойства Cd-покрытий; антикоррозионная стойкость изделий в этом случае достигается оцинкованием.

Наиболее распространены кадмиевые электролиты, состоящие из щёлочно-цианистого комплекса кадмия  $NaCd(CN)_3$  или  $Na_2Cd(CN)_4$ .

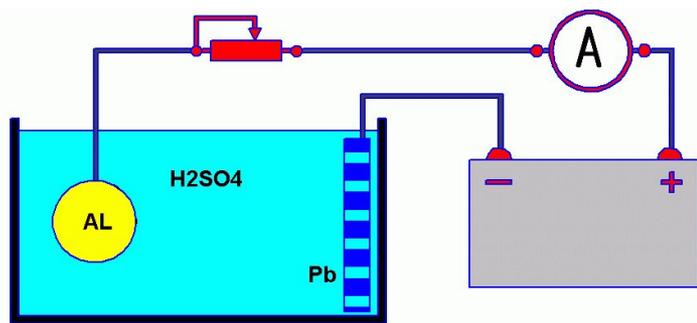
*Фосфатирование* – химический или электрохимический процесс получения на поверхности чугунных и стальных изделий плёнки толщиной  $h_n = 2 - 5$  мкм из нерастворимых в воде солей фосфорной кислоты, например ортофосфата калия  $K_3PO_4$ , предохраняющей металл от атмосферной коррозии. Применяют фосфатирование и для защиты от коррозии цветных металлов: алюминия, цинка, магния и других.

*Оксидирование* – процесс создания на поверхности металлов оксидных плёнок, служащих для предохранения изделий от коррозии и декоративной отделки.

Оксидирование стали или чугуна называют *воронением* или *чернением*. Слой окислов железа ( $Fe_3O_4$ ) толщиной  $h_n = 1 - 10$  мкм имеет мелкокристаллическую, микропористую структуру.

Толщина покрытия определяет так называемые *цвета побежалости*, сменяющие друг друга по мере роста плёнки: жёлтый, бурый, вишнёвый, фиолетовый, синий, серый. Однако защитные свойства плёнок, образующихся при воронении, низкие, поэтому для повышения антикоррозионной стойкости изделия дополнительно покрывают, например лаком.

**Анодирование** – процесс электролитического *анодного оксидирования*, широко используется для получения оксидного покрытия на поверхности различных металлов (Al, Cu, Mg, Ti, Ta, Zr, Hf) и сплавов. В частности, анодирование алюминия позволяет создать оксидные пленки  $Al_2O_3$  толщиной  $h_n = 4 - 5$  мкм, которые обладают твёрдостью корунда (9 - по шкале Мооса) и хорошими электроизоляционными свойствами, а также красивой, декоративной поверхностью.



Процесс протекает при плотности тока  $j = 100 - 500$  А/м<sup>2</sup>, требующей источника напряжения  $U = 50 - 100$  В. Температура электролита, которая может изменяться в диапазоне  $T = -20 - +20$  °С, сильно влияет на качество и естественный цвет оксидной плёнки. При повышенных температурах получают бесцветную, тонкую и рыхлую оксидную плёнку, которую можно окрашивать практически любыми красителями.

Пониженные температуры позволяют получить толстые плотные оксидные плёнки с естественной окраской, как правило золотистых оттенков.

Анодирование алюминия и его сплавов осуществляется в окислительных растворах, главным образом хромовой кислоты ( $H_2CrO_4$ ). При введении в электролит борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) оксидная плёнка приобретает красивый серо-голубой цвет и сходство с эмалированной поверхностью, вследствие чего такой процесс получил наименование *эматолитирования*.



*Серебрение* – процесс нанесения на поверхность изделий практически из любого металла и на диэлектрики (различные виды пластиков) слоя серебра толщиной  $h_n = 0,5 - 30$  мкм для защиты от коррозии в агрессивных средах, повышения электропроводности, отражательной способности, антифрикционных свойств, а также в декоративных целях. Покрытие из серебра может служить в качестве подслоя при осаждении других благородных металлов.

Серебрение осуществляют гальваническим способом с использованием главным образом цианистых электролитов на основе дицианоаргентата калия  $K[Ag(CN)_2]$ , обеспечивающих высокое качество покрытий, но являющихся экологически опасными. В настоящее время используются и бесцианистые электролиты в виде комплексных солей серебра ( $AgNO_3$ ,  $AgCl$ , метансульфонат серебра).



Слой золота толщиной  $h_n = 0,1 - 7$  мкм, а при многослойном покрытии  $h_n = 20 - 25$  мкм. Гальваническим методом золото осаждают на поверхность различных металлов, сплавов и диэлектриков из раствора дицианоаурата калия  $K[Au(CN)_2]$ . Такое покрытие обладает большой химической стойкостью, высокой тепло- и электропроводностью и применяется не только в ювелирном и часовом производстве, но и в электронной промышленности. Однако используемые при золочении цианистые электролиты являются экологически опасными. Покрытия, нанесённые с использованием нецианистых цитратных электролитов, например марок «Элгол», «Экомет», часто образуют матовые поверхности. Поэтому при их использовании необходима дополнительная полировка изделий относительно простой формы.

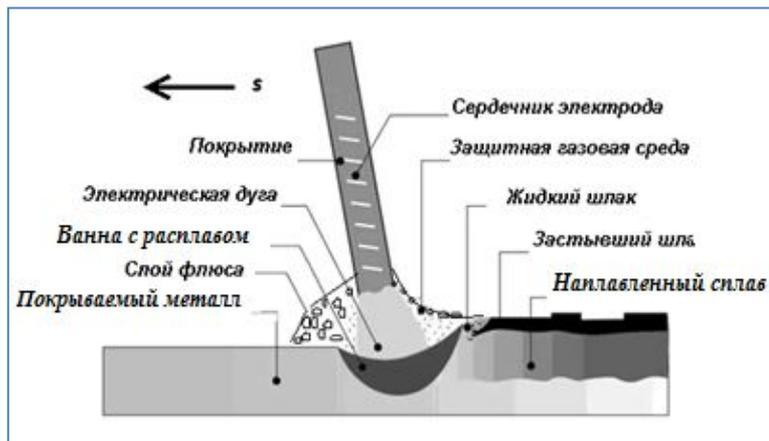
*Платинирование* – процесс нанесения на поверхность изделий из меди, титана, молибдена и драгоценных металлов тонкого слоя платины толщиной  $h_n = 1 - 25$  мкм для повышения их коррозионной стойкости, отражательной способности, износостойкости, электропроводности, а также декоративного качества. Покрытия наносятся гальваническим способом из фосфатных электролитов, содержащих соли платины:  $H_2PtCl_6$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ . Платинирование имеет ограниченное применение в гальванотехнике вследствие ряда недостатков, присущих этому процессу: низкая допускаемая плотность тока  $j = 10$  А/м<sup>2</sup> при температуре  $T = 70$  °С; большая пористость полученных покрытий даже в слоях значительной толщины; сложность контроля и корректирования электролита.

*Родирование* – процесс нанесения на поверхности изделий из любых металлов и сплавов слоя родия толщиной  $h_n = 0,1 - 6$  мкм для повышения их физико-химических свойств и придания высокого защитно-декоративного качества. Гальванический процесс ведётся с применением анодов из тонких листов металлической платины или платинированного титана. Для приготовления электролита используется раствор трёххлористой соли родия ( $RhCl_3$ ). Благодаря своей высокой твёрдости родий медленнее изнашивается. В ювелирном производстве родирование используют в качестве защитно-декоративного покрытия изделий из белого золота и серебра.

### 3.3. Наплавка на металлические изделия сплавов других металлов

Наплавка – процесс нанесения слоя металла на поверхность изделия с помощью электродугового сварочного аппарата. Особенностью данного процесса является необходимость получения наплавленного слоя значительной толщины, отличающегося по составу и свойствам от основного металла, Например при изготовлении инструментов из быстрорежущей стали можно наплавлять на его рабочую поверхность различные твёрдые сплавы. Наплавка цветных сплавов позволяет создать декоративные рельефы на поверхности изделий из конструкционных металлов.

Существует три способа реализации процесса наплавки: захватыванием и подачей металлических порошков на поверхность детали струёй газа; введением в плазменный поток электрической дуги необходимого присадочного материала в виде ленты, прутка, или проволоки; использованием специальных электродов с покрытиями, обеспечивающими получение наплавленного металла с требуемыми физико-механическими показателями.



**Технологическая схема процесса**

Мощность электрической дуги при наплавке подбирается такой, чтобы основной металл был на грани расплавления, а наплавляемый материал обеспечивал малое перемешивание основы. Таким образом, процесс наплавки требует высокой концентрации тепловой энергии в рабочей зоне и возможность регулирования толщины защитного слоя флюса. Перед началом обработки поверхность изделия подготавливается более тщательно, чем перед обычной электродуговой сваркой, т.к. любые посторонние включения могут уменьшить качество наносимого слоя.

**3.4. Электроэрозионное покрытие металлов** – процесс изменения поверхностного слоя заготовки при её обработке электроимпульсным методом с определёнными технологическими режимами, обеспечивающими интенсивный полярный перенос продуктов эрозии с инструмента-анода на заготовку-катод.

Этот процесс связан с образованием электроэрозионных лунок на поверхности электродов с тремя зонами: испарения, плавления и напряжённого состояния. В результате при завершении токового разряда на аноде формируется новая (вторичная) структура поверхностного слоя металла, а на катоде появляется изменённый поверхностный слой, состоящий из веществ, содержащихся в жидкой и газовой фазах. В состав этого слоя входят частицы металлов электродов и продуктов термического разложения диэлектрической жидкости или окружающей воздушной среды.

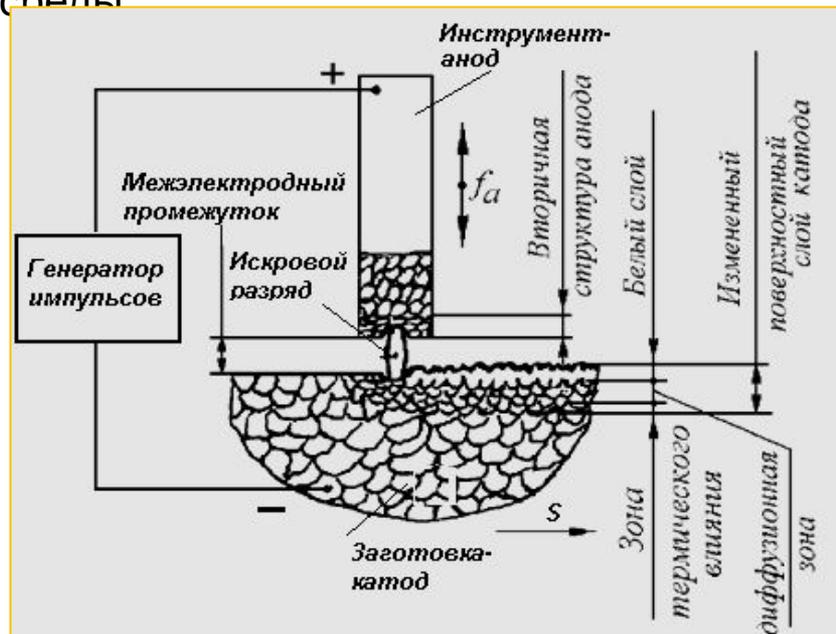


Схема процесса электроискрового легирования металла

металла катода происходит вследствие нескольких физико-химических процессов: термической диффузии, вплавления, сварки, микрометаллургического отбеливания, т. е. образования свободного от графита тонкого слоя, в котором углерод присутствует в виде отдельных зёрен твёрдого карбида металла.

Таким методом в поверхностный слой заготовки могут быть внесены титан, хром, вольфрам и другие легирующие металлы.

Поэтому этот процесс называют **электроискровым легированием**

### 3.5. Процесс электроискрового легирования металлов

Обработку производят обычно в электроискровом режиме в воздушной среде с вибрацией, а в некоторых случаях и вращением электрода. Частота вибрации электрода-анода изменяется в диапазоне  $f_{ar} = 0,1 - 1$  кГц.

В процессе электроискрового легирования происходит перемешивание материала катода и анода при физико-химическом взаимодействии с компонентами газовой среды, что способствует образованию высокой *адгезии между основой и формируемым слоем на поверхности заготовки*. Поэтому электроискровое легирование является эффективным методом создания новых композиционных материалов. В первую очередь это относится к тугоплавким покрытиям, наиболее существенно изменяющим свойства верхнего слоя материала. Величина этих изменений определяется составом, структурой, свойствами материалов электродов и технологическими параметрами технологического процесса.

Различают *грубое легирование* при низких напряжениях  $U = 50 - 60$  В и токах  $I > 20$  А и *чистовое легирование*, которое соответствует высоким напряжениям ( $U = 150 - 200$  В) и небольшим значениям токов короткого замыкания ( $I \leq 20$  А).

Основные *преимущества электроискрового легирования* заключаются в следующем:

- покрытия имеют большую степень сцепления с материалом заготовки;
- покрываемые поверхности не требуют предварительной подготовки;
- возможно нанесение не только металлов и сплавов, но и их композиций в виде мелкодисперсных порошков.

Например, при электроимпульсном легировании стальных заготовок в воздушной среде поверхностный слой насыщается углеродом и азотом, т. е. образуются карбиды  $Fe_3C$  и нитриды  $Fe_4N$ ,  $Fe_2N$  железа. Следовательно, при такой обработке происходит упрочнение поверхности заготовки. Эту особенность используют для *улучшения износостойкости* режущего инструмента, штампов, пресс-форм и других изделий

### 3.6. Процесс электроискрового упрочнения металлов

Физическая сущность *электроискрового упрочнения* состоит в том, что перенесенный материал электрода-инструмента легирует металл заготовки и, химически соединяясь с ионами азота воздуха, углеродом и материалом заготовки, образует износоустойчивый упрочнённый слой, состоящий из нитридов, карбонитридов и других высокотвёрдых структур.

Например, при электроискровом легировании микротвёрдость белого слоя в углеродистых сталях может быть доведена до значения  $H\mu = 230$  МПа.

При легировании твёрдыми сплавами типа TiC—Ni—Mo микротвёрдость этого слоя повышается до значения  $H\mu = 9000$  МПа.

Толщина слоя чистового покрытия, получаемого на электроискровых установках, изменяется в диапазоне  $h_n = 0,003 - 0,2$  мм.

При упрочнении поверхности деталей машин феррохромом можно получить глубину слоя  $h_n = 0,5 - 1,6$  мм с микротвёрдостью  $H\mu = 50 - 60$  МПа.

Шероховатость поверхности находится в зависимости от энергии импульсов и эрозионной стойкости легируемого и легирующего материала. Чем выше эрозионная стойкость материалов и меньше энергия импульсов, тем лучше качество обработанной поверхности. Минимальная шероховатость упрочненной поверхности находится в пределах значений

$R_a = 2,5 - 4$  мкм (5 - 6 классы).

#### 4. Физические методы напыления покрытий испарением тугоплавких

**Испарительное осаждение материалов в вакууме** – это процесс вакуумного нанесения покрытий, при котором между поверхностью испарителя и напыляемой подложкой создаётся направленный поток пара осаждаемого материала.

4.1. При **электронно-лучевом осаждении** испаряемая поверхность непосредственно нагревается бомбардирующими её электронами. Такой способ подвода энергии даёт электронно-лучевому испарительному осаждению ряд преимуществ по сравнению с традиционными гальванотехническими методами покрытия материалов. Фокусировка электронного пучка позволяет получать большую концентрацию мощности на сравнительно малой поверхности, достигая плотности  $N_s = 5 \cdot 10^6$  Вт/мм<sup>2</sup>. Следовательно, можно испарять любые даже самые тугоплавкие материалы с достаточно большой скоростью. Возможность управления электронным пучком во времени и пространстве позволяет регулировать поток излучаемой энергии и таким образом воздействовать на скорость испарения осаждаемого вещества, глубину напыляемого слоя.

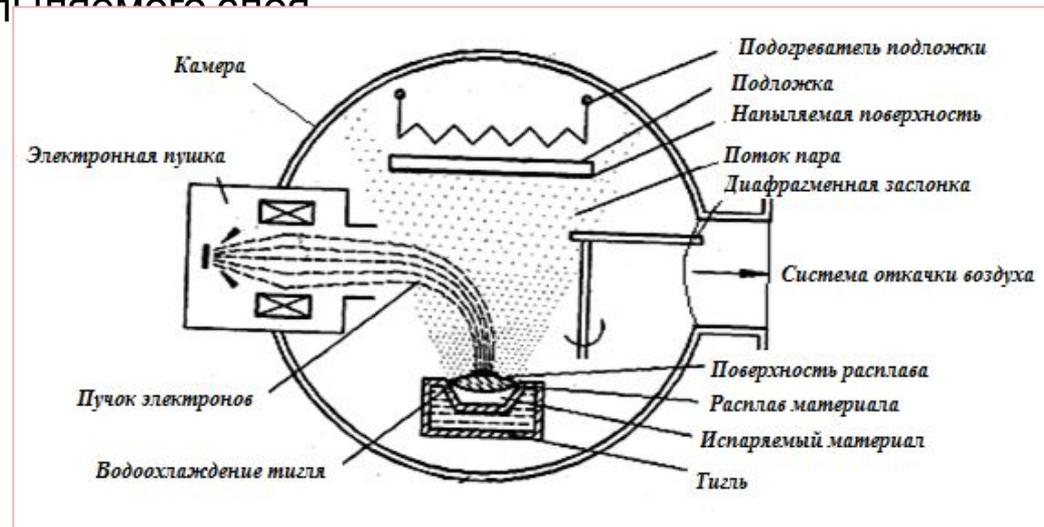


Схема процесса электронно-лучевого испарительного осаждения материала на подложку

Типовой режим для установки с электронной пушкой мощностью  $N = 3$  кВт задаётся следующими параметрами: ускоряющее напряжение  $U = 20$  кВ, плотность мощности пучка  $N_s = 10^3$  Вт/мм<sup>2</sup>, частота импульсов  $f_u = 100$  Гц.

При этом диапазон скорости конденсации паров и образования плёночного покрытия  $v = (1 - 3) \cdot 10^{-3}$  мм/с; за один импульс испаряется масса бомбардируемого материала  $m = 10^{-6} - 10^{-5}$  г.

## 4.2. Методы поверхностной обработки материалов ускоренными пучками ионов

*Ионно-лучевая технология* – это комплекс способов обработки материалов высокоэнергетическими потоками ионов, в результате воздействия которых изменяется форма, физико-химические, механические, электрические и магнитные свойства обрабатываемых изделий.

Эффекты повышения эксплуатационных свойств на металлах начинают проявляться при дозах ионного облучения  $D_i = 10^{15} - 10^{17}$  ион/мм<sup>2</sup>.

Использование газовых источников ионов для обработки приповерхностных слоев материалов обусловлено лёгкостью создания в них пучков ионов различных газов (водород, аргон, азот, гелий), простотой конструкции и высокой надёжностью. Рабочее вещество может подаваться в разрядную камеру источника в виде газобразных соединений твердых веществ. *Ионная имплантация* – метод контролируемого введения атомов примесей в поверхностный слой твёрдого или плёночного материала путём бомбардировки его поверхности пучком ионов, обладающим высокой энергией ( $W_1 = 10 - 2000$  кэВ), при достижении дозы облучения  $D_i = 10^7 - 10^{15}$  ион/мм<sup>2</sup>.

Этот метод обладает следующими преимуществами: универсальностью, т.е. возможностью введения любой примеси в любой материал; локальностью воздействия; отсутствием нагрева материала; возможностью строгого дозирования примесей; простотой управления; высокой чистотой вводимых примесей.

Технология ионной имплантации позволяет внедрить требуемое количество практически любого химического элемента на заданную глубину. Таким методом можно сплавлять металлы, которые в расплавленном состоянии не смешиваются, или легировать одно вещество другим в пропорциях, которые невозможно достичь даже при использовании высоких температур. Можно создавать композиционные материалы с уникальными структурами и свойствами, существенно отличающимися от характеристик входящих в них компонентов. Ионная имплантация приводит к значительному изменению свойств поверхностного слоя материала: по химическому составу – на глубину  $z = 1 - 9$  мкм; по дислокационной структуре – на глубину  $z \leq 100$  мкм.

### 4.3. Напыление поверхностей материалов управляемым пучком ускоренных ионов

Методом *осаждения из разделяемых ионных пучков* получают плёнки разной толщины и покрытия с заранее заданными свойствами. Данный метод заключается в создании потока ионов определённого вида и энергии с последующим осаждением их на выбранной подложке. Разделение потока ускоренных ионов по отношению их энергии выполняется при помощи специального магнитного сепаратора матричного типа. Сепарация ионов по их энергии исключает из состава ионов пучка посторонние примеси, в том числе ионы материалов электродов ионного источника.

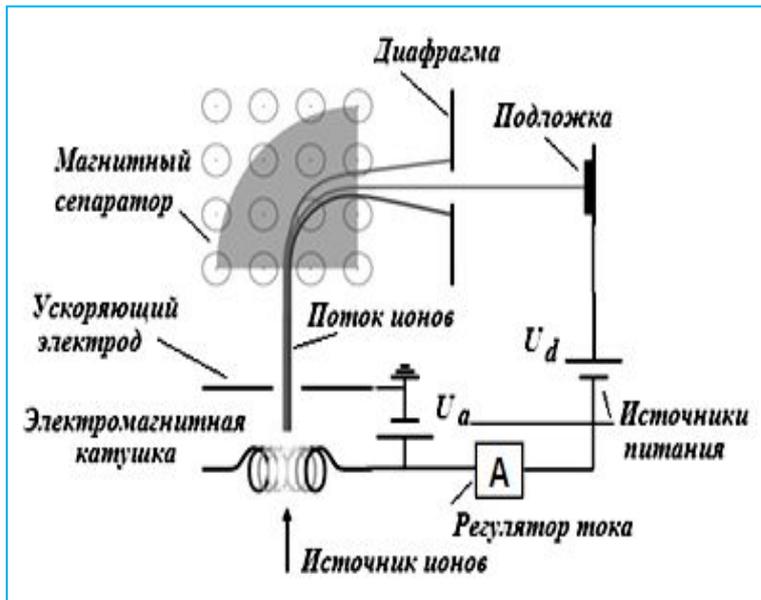


Схема процесса осаждения плёнок из разделённых в сепараторе ионных пучков

Осаждение производится в сверхвысоковакуумной камере, поэтому в плёнках отсутствуют включения атомов инертных газов, свойственные, например, плазменным методам.

Чтобы исключить распыление наносимой плёнки и обеспечить оптимальные условия её роста, необходимо вести осаждение при относительно малых энергиях ионов.

Регулируя энергию ионного потока, можно эффективно управлять процессом роста и качеством плёнки.

Недостатком этого метода покрытия является более низкая производительность в сравнении с электрохимическими методами.

## 5. Плазменные методы поверхностной обработки материалов

*Плазма* – это четвёртое состояние вещества, которое дополняет три другие (твёрдое, жидкое и газообразное) и представляет собой ионизированный газ, образованный из электронов, положительно заряженных ионов, нейтральных и возбуждённых атомов и молекул.

*Степень ионизации плазмы* – это количественная характеристика, определяющая соотношение в плазме заряженных и нейтральных частиц:

$$X_p = (n_{e,i} / n) \cdot 100\% ,$$

где  $n_{e,i}$  – концентрация в плазме заряженных частиц одного знака (электронов  $e$  или ионов  $i$ );  $n$  – общее число нейтральных молекул или атомов газа до его ионизации.

Степень ионизации плазмы зависит от многих факторов и прежде всего от температуры. Для низкотемпературной плазмы ( $T_p \leq 10^5$  K) её значение может меняться в широких пределах:  $X_p = 0 - 100$  %. Температура плазмы, используемой в технологических процессах, может достигать значений  $T_p = (2 - 5) \cdot 10^4$  K. Технологические источники низкотемпературного плазменного напыления ( $T_p \sim 10^4$  K) называются *плазменными*. Обрабатываемые заготовки поверхность-ных слоёв чаще всего из металлов и сплавов с целью повышения эксплуатационных свойств получаемых изделий. Для напыления обычно применяют материалы со специальными свойствами: высокой твёрдостью, повышенной износостойкостью, коррозионной и термической стойкостью.

Таким образом, напыление позволяет получать изделия из дешёвых конструкционных материалов с рациональным распределением требуемых физико-химических свойств по отдельным элементам. При этом значительно снижается расход дорогих легирующих материалов. Толщина напыленных за один проход слоёв может достигать значений  $h = 4 - 5$  мм; возможна многослойная напыление.

Характерной областью применения этой технологии является плазменная напыление быстро-режущей стали (P18, P6M5) на рабочие лезвия режущих инструментов, изготовленные из обычной углеродистой стали. Масса напыленной быстрорежущей стали  $m_n$  по отношению к общей массе инструмента  $m_u$  обычно не превышает значений ( $m_n / m_u \leq 10\%$ ).

## 5.2. Плазменное напыление поверхностей

Плазменное напыление – процесс нанесения покрытия на поверхность изделия в виде слоя другого материала малой толщины  $h = 10^{-3} - 1,0$  мм.

Покрытия по назначению бывают разными: высокотвёрдые, жаростойкие, коррозионно-стойкие, декоративные, защитные.

Металлические покрытия, получаемые с помощью плазменного напыления, чаще всего состоят из вольфрама, молибдена, никеля, кобальта и других металлов и сплавов с достаточно высокой температурой плавления. Для декоративных и защитных покрытий используют оксиды алюминия и циркония.

Существуют две основные разновидности процесса в зависимости от подаваемого в плазмотрон материала: в виде прутка или проволоки; в виде порошка (оксиды, нитриды, карбиды). Технологическая производительность процесса определяется массой напыляемого материала в единицу времени и может достигать значений  $Q_T = 4 - 6$  кг/ч.

Плотность  $\rho_n$  напыляемого слоя составляет обычно 80 - 90 % от плотности  $\rho_m$  монолитного металла. Тонкие слои напыления ( $h \leq 0,1$  мм) в сравнении с толстыми ( $h \geq 1$  мм) имеют бóльшую плотность и лучшее сцепление с основным материалом.

Обычно в плазмотронах для напыления ток дуги  $I \leq 400$  А, напряжение при использовании азота и смеси водорода с аргоном в зависимости от их расхода изменяется в пределах  $U_0 = 60 - 100$  В. Таким образом, мощность плазмотрона не превышает значения  $N = 40$  кВт. При этом производительность процесса напыления в зависимости от материала покрытия составляет

Основными областями промышленного применения технологии плазменного напыления являются инструментальные производства (режущие пластины, штампы, кокили для литья, фильеры для волочения, например молибденовых прутков). При этом износостойкость инструментов увеличивается в 2 - 5 раз.

### 5.3. Схема ионно-плазменной технологии нанесения покрытий

Одной из разновидностей процесса плазменного напыления является ионная технология нанесения покрытий с помощью плазменных ускорителей.

Материал покрытия, например вольфрам, получают испарением в вакууме охлаждаемого водой катода. Затем парообразный материал ионизируют в электрическом разряде плазмотрона. Плазменная струя с помощью электромагнитного поля ускоряется и фокусируется по направлению к обрабатываемой поверхности изделия.

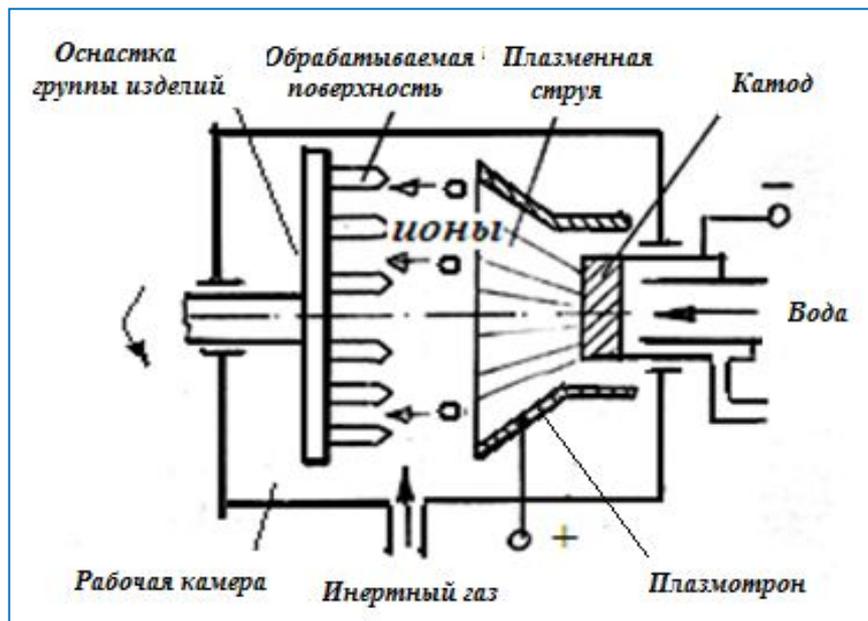


Схема ионно-плазменной технологии нанесения покрытий

Группа изделий (например, инструменты) устанавливается в дисковой оснастке, медленно вращающейся вокруг своей оси для получения равномерного по толщине покрытия всех рабочих поверхностей изделий. Процесс бомбардировки и осаждения ионов в поверхностном слое изделия осуществляется в камере с инертной газовой средой, например, в аргоне. Значительная энергия, которую можно сообщить ионам в плазме, позволяют глубоко внедрять их в обрабатываемые поверхности изделия и получать прочные поверхностные покрытия и металлические плёнки.

## 6. Лазерная наплавка и нанесение покрытий

Лазеры – это генераторы и усилители направленного и когерентного излучения электро-магнитных волн в оптическом диапазоне (подробнее см. [2], гл.2, п. 4.1, с.140 - 159)

Возможность получения с помощью лазеров мощных импульсов излучения позволяет их использовать в различных технологиях, требующих нагрева, плавления и испарения материала

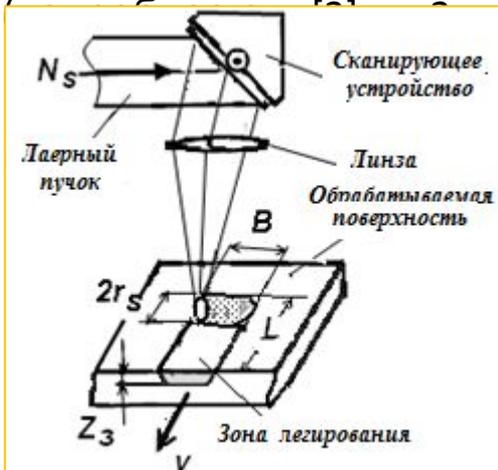


Схема процесса лазерного легирования поверхности материала

Лазерная наплавка и напыление аналогично процессам дуговой, плазменной или пламенной наплавки или напыления позволяет нанести на обрабатываемую поверхность тонкий слой высокопрочного материала, улучшающий эксплуатационные характеристики основного материала.

4.2. **Лазерное легирование** – процесс термической обработки материала, при котором происходит насыщение поверхностного слоя легирующими элементами (W, Mo, Ni, Cr, Co, V). При лазерном легировании повышение микротвёрдости и других физических свойств поверхности материала достигается не только за счёт структурных и фазовых превращений в зоне обработки, но и посредством создания нового сплава с отличным от матричного материала

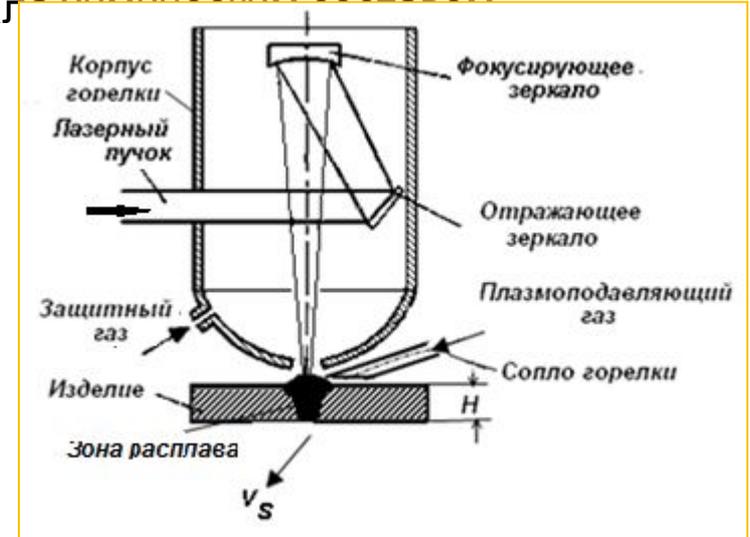


Схема процесса газовой лазерной наплавки металла

**ГЛАВА 4**  
**Микротехнологии нанесения плёнок**  
**на поверхности материалов**

(Этот раздел дисциплины ведёт  
проф. А.В. Ножкина)

### **Контрольные вопросы и задания для проведения текущего контроля освоения лекционного материала:**

1. Какие технологические операции включает в себя процесс нанесения металлических покрытий химическим способом?
2. Каким должен быть состав раствора электролита при химическом нанесении покрытия?
3. Расскажите об электрохимическом покрытии благородными металлами.
4. В чем заключается процесс получения композиционных электролитических покрытий?
5. Что представляет собой электроосаждение из солевых расплавов?
6. Изобразите обобщенную схему вакуумного конденсационного напыления покрытий термическим испарением.
7. Какие параметры влияют на показатели эффективности процесса PVD?
8. Какие Вы знаете способы получения паровых потоков?
9. Сформулируйте достоинства и недостатки магнетронной схемы ионного распыления и ионно-лучевого распыления.
10. Назовите основные элементы реакторной установки для процесса CVD.
11. Чему равен коэффициент диффузии  $D$ ?
12. Как влияет рост температуры на увеличение глубины проникновения атомов?
13. Перечислите основные элементы оборудования для получения диффузионных покрытий.
14. Что используется в качестве активаторов порошкового покрытия?
15. Назовите достоинства шликерного метода покрытий.
16. Какими способами покрывают детали шликерами?
17. Какими способами приготавливаются золи для покрытий?
18. Какие достоинства у метода нанесения покрытий из расплавленного состояния?
19. Назовите основные технологические особенности нанесения покрытий наплавкой.
20. В чем заключается особенность процесса наплавки в среде защитных газов?
21. Назовите основные области применения методов плакирования материалов.
22. Назовите особенности формирования структуры газотермических покрытий.
23. Изобразите основные схемы технологии плазменного напыления.
24. Назовите параметры режима плазменного напыления.
25. Назовите особенности проволочного способа напыления плазменных покрытий.
26. Как влияют параметры плазменной струи и потока напыляемых частиц на процесс плазменного напыления?
27. Какие горючие газы наиболее часто применяют для процессов газопламенного напыления?
28. Как влияет скорость газопламенной струи на плотность покрытия?
29. Приведите примеры установок газопламенного напыления.
30. Назовите основные особенности формирования детонационно-газовых покрытий.

## Оценочные средства итоговой аттестации по дисциплине- экзаменационные вопросы

1. Дайте определение термина «покрытие материала» и назовите его основное назначение.
2. Перечислите основные способы нанесения покрытия.
3. Классификация покрытий в зависимости от состояния наносимого материала.
4. Назовите основные отличия внутренних и внешних покрытий.
5. Приведите пример комбинированных покрытий.
6. Перечислите основные методы подготовки поверхности изделий для нанесения покрытий.
7. Назовите неразрушающий метод контроля толщины покрытия.
8. Классификация химических и электрохимических покрытий.
9. Дайте определение электрохимическому способу получения покрытия.
10. Опишите процесс химического меднения.
11. Опишите процесс химического никелирования.
12. Перечислите основные параметры электролитических процессов.
13. Перечислите основные технологические операции получения электрохимических покрытий.
14. Перечислите виды и характеристики оборудования, применяемые для нанесения электрохимических покрытий.
15. Характеристика метода нанесения электрохимических покрытий из водных растворов.
16. Сформулируйте особенности электрохимического серебрения и золочения.
17. Назовите области применения процесса электроосаждения.
18. Классификация методов вакуумного конденсационного нанесения покрытий.
19. Перечислите условия выполнения процесса вакуумного конденсационного нанесения покрытий и плёнок.
20. Назовите технологические особенности вакуумного конденсационного нанесения покрытий ионным распылением.
21. Опишите процесс и основные области применения химического осаждения из газовой фазы.
22. Напишите основные термодинамические соотношения процесса химического осаждения из паровой фазы.
23. Влияние основных технологических факторов на структуру и качество покрытий методом CVD.
24. Перечислите основные достоинства метода химического восстановления из паровой фазы.
25. Назовите процессы, протекающие при получении покрытий диффузионными методами.
26. Метод холодного газодинамического порошкового покрытия.
27. Перечислите основные достоинства и недостатки порошковых методов покрытия.
28. Физико-химический принцип шликерного метода получения покрытий.
29. Этапы процесса покрытия золь-гель методом.
30. Классификация методов нанесения покрытий из расплавленного состояния.
31. Опишите процесс комплексного насыщения поверхности неметаллами.

32. Назовите основные способы нанесения покрытий наплавкой.
33. Опишите общую схему нанесения покрытий наплавкой.
34. Объясните физический принцип процесса газопламенной наплавки.
35. Классификация методов нанесения покрытий плакированием.
36. Опишите процесс формирования газотермических покрытий.
37. Назовите основные способы получения плазменной струи.
38. Изобразите обобщенную схему процесса плазменного напыления.
39. Опишите особенности порошкового способа напыления плазменных покрытий.
40. Влияние энергетических параметров на режим работы плазменного распылителя.
41. Назовите основные способы газопламенного напыления.
42. Способы регулирования окислительно-восстановительного потенциала газопламенной струи.
43. Назовите способы регулировки температуры и скорости частиц при газопламенном напылении.
44. Основные технологические факторы, учитываемые при выборе размера частиц порошка для газопламенного напыления.
45. Назовите основные способы детонационно-газового напыления.