### ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



№ 4 (76) апрель **2011** 

Издается с января 2005 г.

**Главный редактор** д-р техн. наук, Ю.В. ПАНФИЛОВ

## Председатель редакционного совета

д-р техн. наук, заслуженный деятель науки и техники РФ В.Ф. БЕЗЪЯЗЫЧНЫЙ

#### Заместитель главного

редактора д-р физ.-мат. наук В.Ю. ФОМИНСКИЙ

## Заместители председателя редакционного совета:

д-р техн. наук В.Ю. БЛЮМЕНШТЕЙН д-р техн. наук А.В. КИРИЧЕК

д-р техн. наук О.В. ЧУДИНА

#### Редакционный совет:

Ю.П. АНКУДИМОВ А.П. БАБИЧЕВ В.П. БАЛКОВ В.М. БАШКОВ А.И. БЕЛИКОВ С.Н. ГРИГОРЬЕВ B.A. 3EMCKOB С.А. КЛИМЕНКО В.А. ЛАШКО В.А. ЛЕБЕДЕВ В.В. ЛЮБИМОВ Φ.И. ΠΑΗΤΕЛΕΕΗΚΟ Х.М. РАХИМЯНОВ Б.П. САУШКИН В.П. СМОЛЕНЦЕВ А.М. СМЫСЛОВ Г.А. СУХОЧЕВ В.П. ТАБАКОВ В.А. ШУЛОВ М.Л. ХЕЙФЕЦ Редакция: Е.П. ЗЁМСКОВА Т.В. ПАРАЙСКАЯ Журнал распространяется по подписке, которую можно оформить в любом почтовом отделении (индексы по каталогам: "Роспечать" 85159, "Пресса России" 39269, "Почта России" 60252) или в издательстве. Тел.: (499) 269-52-98, 269-66-00, 268-40-77 Факс: (499) 269-48-97. E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

Журнал зарегистрирован в Министерстве РФ по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-17733 от 09.03.04 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

#### МЕХАНИЧЕСКАЯ УПРОЧНЯЮЩАЯ ОБРАБОТКА

Федотов Г.Д., Табаков В.П., Адакин В.А. Геометрическая точность прямобочных шлицев на валах при многопроходном холодном пластическом деформировании накатной головкой .....

#### ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

# ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

#### О ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

#### Обработка комбинированными методами

Макаров А.В., Малыгина И.Ю., Саврай Р.А., Коршунов Л.Г., Коган Л.Х., Солодова И.Л. Влияние упрочняющей фрикционной обработки	
и последующего отпуска на структуру, твердость и вихретоковые характеристики закаленных конструкционных сталей	28
Михайлюк А.И., Житару Р.П., Гитлевич А.Е. Возможности улучшения пластических свойств деформируемых поверхностей с помощью электроискровой обработки	36
Термодинамические расчеты взаимодействия углеродосодержащих атмосфер со сталью при цементации	42
ПЕРСПЕКТИВНОЕ ОБОРУЛОВАНИЕ И СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗАЦИИ	

#### 

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, публикуемых в журнале "Упрочняющие технологии и покрытия", допускаются со ссылкой на источник информации и только с разрешения редакции.

> Журнал входит в Перечень утвержденных ВАК РФ изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней

### THE MONTHLY SCIENTIFIC AND PRODUCTION JOURNAL



№ 4 (76) April 2011

Since 2005, January

**Editor-in-Chief** Dr of Eng. Sci., Yu.V. PANFILOV

#### Chair of Editorial Council Dr of Eng. Sci., The honoured worker of a science and technics of the RF V.F. BEZYAZYCHNYI

Editorial Assistants Dr of Phys. Math. Sci. V.Yu. FOMINSKY

Chairman Assistants: Dr of Eng. Sci. V.Yu. BLUMENSTEIN Dr of Eng. Sci. A.V. KIRICHEK Dr of Eng. Sci. O.V. CHUDINA

Editorial council:

Yu.P. ANKUDIMOV A.P. BABICHEV V.P. BALKOV V.M. BASHKOV A.I. BELIKOV S.N. GRIGORIEV V.A. ZEMSKOV S.A. KLIMENKO V.A. LASHKO V.A. LEBEDEV V.V. LYUBIMOV F.I. PANTELEENKO H.M. RAHIMYANOV **B.P. SAUSHKIN** V.P. SMOLENTSEV A.M. SMYSLOV V.A. SHULOV G.A. SUHOCHEV V.P. TABAKOV M.L. KHEIFETS

Edition: E.P. ZEMSKOVA T.V. PARAYSKAYA

Journal is spreaded on a subscription, which can be issued in any post office (index on the catalogues: "Rospechat" 85159, "Pressa Rossii" 39269, "Pochta Rossii" 60252) or in publishing office. Ph.: (499) 269-52-98, 269-66-00, 268-40-77. Fax: (499) 269-48-97 E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

Journal is registered by RF Ministry Tele- and Broadcasting of Mass Communications Media. The certificate of registration ПИ № 77-17733, March 9, 2004

# **CONTENTS**

#### MECHANICAL STRENGTHENING PROCESSING

#### **PROCESSING BY CONCENTRATED STREAMS OF ENERGY**

Khimukhin S.N., Teslina M.A., Ri Hosen, Ri E.H. Microstructure formation and properties of a "white layer" on steels at low-voltage electrospark deposition . . . . . 7

#### CHEMICAL, CHEMICO-THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSING

Kusmanov S.A., Zhirov A.V., Dyakov I.G., Belkin P.N. The influence of the oxide layer on the anodic carburizing characteristics of low-carbon steels . . . . 15

#### **POLIMER AND COMPOSITE COATINGS**

#### **PROCESSING BY COMBINED METHODS**

Makarov A.V., Solodova I.L. on the structure, steels	Maligina I.Y., Effect of friction hardness and e	Savray R.A., hardening treateddy current cha	Korshunov L.G., ment and subseque aracteristics of harde	Kogan L.H., nt tempering ened structural	8
Mikhailyuk A.I., of plastic proper	Zhitaru R.P., G ties of deformed	itlevich A.E. F surfaces by me	Possibilities of impro eans of electrospark	vement treatment 3	6
Roslyakov I.N., computations of carburizing	Rosliakova L.I. carbon-containir	, Kolmykov D.\ ng atmospheres	<i>I., Korotov E.N.</i> T interactions with ste	hermodynamic eel during 4;	2

#### **PERSPECTIVE EQUIPMENT AND AUTOMATION SYSTEMS**

Reprint is possible only with the reference to the journal "Strengthening technologies and coatings".

Journal is included in the List of the Highest Attestation Committee of Russian Federation (VAK RF) for publication of basic results of doctoral theses



УДК 621.7

Г.Д. Федотов, В.П. Табаков, В.А. Адакин (Ульяновская государственная сельскохозяйственная академия) *E-mail: vpt@ulstu.ru* 

### Геометрическая точность прямобочных шлицев на валах при многопроходном холодном пластическом деформировании накатной головкой

Исследована геометрическая точность прямобочных шлицев на валах при холодном пластическом деформировании. Проведен анализ полученных результатов по толщине и прямолинейности шлиц на валах с отверстием и без отверстия до и после закалки.

**Ключевые слова:** пластическое деформирование, точность, толщина шлиц, прямолинейность шлиц, шлицевый вал.

The geometrical accuracy of straight side splines on shafts under cold plastic deformation has been studied. The analysis of the received results on spline thickness and straight linearity of splines on shafts with an aperture and without aperture before and after heat treatment.

Keywords: plastic deformation, accuracy, spline thickness, straight linearity of splines, splined shaft.

Шлицевые соединения широко применяются в системах передач механизмов и машин, выпускаемых современной машиностроительной промышленностью. Шлицы на валах обычно получают резанием на шлицефрезерных или зубофрезерных станках червячной фрезой методом обкатки. Операция шлицефрезерования составляет 50...60 % трудоемкости всей механической обработки валов. При этом качество получаемых изделий низкое: грубая шероховатость поверхности, недостаточная точность и стабильность получаемых размеров. Для повышения физико-механической и финишной обработке, что вызывает дополнительные затраты.

Большие преимущества перед процессом резания имеет метод формообразования шлицев пластическим деформированием в холодном состоянии. При его применении значительно уменьшаются отходы металла в стружку, снижаются затраты труда, сокращается расход электроэнергии, высвобождаются металлорежущие станки и производственные площади, повышается производительность. Кроме этого, валы со шлицами, накатанными в холодном состоянии, имеют лучшую структуру металла, обладают более высокими механическими и эксплуатационными свойствами, чем валы со шлицами, полученными резанием [1].

По механическим свойствам валы с накатанными шлицами вплотную приближаются к валам, подверженным термической обработке; в процессе накатывания получается ориентированная структура металла с вытянутыми зернами по профилю шлицев, в результате чего прочность накатанных валов обычно выше прочности аналогичных деталей, изготовленных резанием из такого же материала [1, 2].

Несмотря на преимущества, широкое внедрение в производство данной технологии во многих случаях сдерживается сравнительно низкой точностью профилей и низкой стойкостью инструмента.

Укрупненно все факторы, влияющие на точность при продольном накатывании шлицев, можно подразделить на три группы [1, 3]:

1. Погрешности заготовки: биение заходной фаски вала, диаметра под накатывание и опорного торца; отклонение наружного диаметра заготовки под накатывание; перепад твердости между партией деталей; перепад твердости как в осевом, так и в поперечном сечениях вала; качество и точность центров и т.д.

2. Погрешности выбранной технологии (метода): схема деформирования металла; радиальная подача инструмента по проходам; число проходов; способ базирования заготовки и др.

3. Погрешности оборудования: жесткость станка в целом и отдельных его узлов (особенно накатной головки), а также их конструктивные особенности и погрешности изготовления.

В данной работе исследовали шлицы карданных валов автомобилей УАЗ (ОАО "Автодеталь-сервис"). Шлицевые валы изготавливали методом накатывания многороликовой головкой из стали 45 (155...207 HV) одновременно 16 шлицев в шесть проходов на глубину шлиц 4 мм. Для накатывания использовали стан горизонтального типа 1126 ПС. Профиль валов представлен на рис. 1.

Исследовали геометрические размеры шлицев валов без отверстия и с отверстием. Осевое отверстие





высверливали диаметрами 6, 8, 10, 12 мм на глубину 70 мм. При этом профиль заготовки с отверстием изготавливали цилиндрическим (рис. 1, e), а не фасонным (рис. 1, a) как у валов без отверстия.

Исследования проводили после накатывания с применением установки для измерения отклонений от прямолинейности шлиц и микрометра МК 0-25 для измерения толщины шлиц.

При накатывании шлицев на валах металл перемещается в двух направлениях. Характер течения металла в осевом и встречном радиальном направлениях в процессе продольного накатывания зависит от многих факторов [1, 2]: относительной деформации металла за один проход накатных роликов, отношения диаметров заготовки и накатного ролика, схемы деформирования и т.д.

При этом деформируемый металл перемещается в осевом и радиальном направлениях относительно рабочей поверхности инструмента (ролика), в результате чего возникают осевые  $F_{\rm rp}^{\rm o}$  и радиальные  $F_{\rm rp}^{\rm p}$  силы контактного трения (рис. 2), затрудняющие передеформирование металла. Возникновение больших сил трения  $F_{\rm rp}$ , неравномерно распределенных по периферии ролика, как в осевом, так и в радиальном направлениях и неравенство скоростей движения металла образуют моменты сил трения, отклоняющие инструмент (ролик) 1 от прямолинейного движения по заготовке 2.

Возникающий осевой момент  $M^{\circ}$  при действии неравномерных осевых  $F_{\rm rp}^{\circ}$  сил трения (см. рис. 2, *a*) приводит к отклонению от прямолинейного движения инструмента (ролика) вдоль заготовки, что приводит к отклонению от параллельности по длине профилей. Возникающий радиальный момент  $M^{\rm p}$  при действии неравномерных радиальных  $F_{\rm rp}^{\rm p}$  сил трения (см. рис. 2, *б*) приводит к отклонению по толщине геометрических размеров профилей.

Для достижения геометрической точности профилей на валах при многопроходном холодном накатывании сумма моментов от суммарной силы  $F_i$  каждого из инструментов (роликов) относительно оси заготовки должна равняться нулю ( $\Sigma M_0 = 0$ ) или быть меньше момента сопротивления заготовки по сечению. При невыполнении этого условия шлицы по длине принимают винтовую форму.

Профиль заготовки имеет сложную геометрическую форму (см. рис. 1, *a*). Высверливание в заготовке перед ее деформированием отверстия, ось которого совпадает с геометрической осью заготовки (см. рис. 1, *в*), исключает встречное течение металла и подъем профиля к внешнему диаметру (см. рис. 1, *г*) [4]. Также при высверливании отверстия упрощается



**Рис. 2. Схема действия момента от сил трения:** *a* – осевой момент; *б* – радиальный момент; *1* – инструмент; *2* – заготовка

форма заготовки, вместо фасонной ее изготавливают цилиндрической формы (см. рис. 1, *в*).

При накатывании возникающие силы воздействуют не только на деформируемый вал, но и в равной мере на отдельные узлы накатного стана. В первую очередь это относится к накатной головке. При не-





достаточной ее жесткости невозможно получить стабильные размеры по внутреннему диаметру, а значит и высоте шлицев. Чем меньше жесткость головки, тем больше разница в настроечных размерах.

На точность валов при продольном накатывании заметно влияют погрешности накатных роликов. Погрешности рабочих профилей роликов передаются на профили и размеры шлицев. Отклонения расположения роликов по углу снижают точность шлицев по шагу. Обычно допуск на профиль роликов задается в пределах 0,25...0,6 от допуска на ширину шлица. Эти же условия даются по допуску на расположение роликов по углу.

При максимальном повороте ролика на оси ( $\alpha = 0,04775^{\circ}$ ) изменение толщины шлица составит 0,018 мм (рис. 3, *a*). Для устранения радиусного смещения рабочей кромки цилиндрической части ролика относительно оси симметрии ролик устанавливают на радиальный самоустанавливающийся подшипник скольжения (рис. 3, *б*). Это позволяет ролику принимать необходимое прямолинейное положение [5, 6].

По результатам измерения 16 шлицев были построены диаграммы отклонения шлиц от прямолинейности и толщины как с отверстием, так и без отверстия до закалки и после закалки ТВЧ (рис. 4, 5). Номинальный размер на диаграммах показан окружностями. Полученная кривая показывает отклонение размеров шлицев от номинальных.

Изменение твердости заготовки вызывает значительное отклонение от допускаемых геометрических размеров шлицевого вала. Как показали измерения валов из стали 45, при перепаде твердости на 52 единицы – 155...207 HV – разброс по внутреннему диаметру готовых шлицев на валах составил 0,05 мм, а по толщине шлица – до 0,03 мм (см. рис. 4).



Рис. 4. Отклонения по толщине шлиц до и после закалки ТВЧ: a – вал без отверстия;  $\delta$  – вал с отверстием; l – до закалки ТВЧ; 2 – после закалки ТВЧ



Рис. 5. Отклонения от прямолинейности шлиц до и после закалки ТВЧ:

*а* – вал без отверстия; *б* – вал с отверстием; *1* – до закалки ТВЧ; *2* – после закалки ТВЧ

Большое влияние на стабильность внутреннего диаметра и ширину шлицев оказывают дробность накатывания и число калибровочных проходов. С увеличением числа проходов уменьшается разброс этих величин у валов с различной твердостью.

Если перепад твердости оказывает большое влияние на изменение размеров по толщине и внутреннему диаметру шлиц, то различная твердость в поперечном сечении вала влияет на прямолинейность шлиц (см. рис. 5). Валы изгибаются в сторону пониженной твердости, так как радиальная сила со стороны вала с высокой твердостью больше. При высверливании отверстия в заготовке (см. рис. 5,  $\delta$ ) влияние твердости снижается. При этом отклонения от прямолинейности шлиц не превышает 0,04 мм.

После накатывания шлицевые валы подвергают высокочастотной закалке. Микроструктура валов из стали 45 с обычной ферритно-перлитной структурой после высокочастотной закалки при 900° на поверхности состоит из мартенсита, а в сердцевине исходной структурой является перлит и феррит.

В результате закалки ТВЧ геометрические размеры шлицев на валах могут изменяться до 50 % от номинальных размеров. На диаграммах (см. рис. 5) видно ярко выраженную непрямолинейность шлиц на валах без отверстия, где отклонения существенны как до закалки, так и после. Это увеличение невозможно спрогнозировать. И даже высверливание отверстия не спасает от значительного отклонения размеров шлицев от номинальных.

#### Выводы

1. При формировании шлицев на заготовках с внутренним отверстием (Ø 6; 8; 10; 12 мм) встречное течение металла при деформировании отсутствует, влияние "пятнистой" твердости заготовки на геометрическую точность шлицевых профилей уменьшается и саму заготовку можно выполнять цилиндрической, а не фасонной (см. рис. 1).

2. Для уменьшения влияния геометрической точности комплектующих накатной головки на точность шлицевых профилей на валах ролик устанавливают на самоустанавливающийся подшипник (см. рис. 3,  $\delta$ ) при одновременном ужесточении допусков на ролик и на вставку.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Целиков А.И., Казанская И.И. и др. Поперечноклиновая прокатка в машиностроении. М.: Машиностроение, 1982. 192 с.

2. Мишунин В.А. Теория и практика процесса холодного выдавливания. М.: Машиностроение, 1993. 320 с.

3. Целиков А.И., Никитин Г.С., Рокотян С.Е. Теория продольной прокатки. М.: Металлургия, 1980. 320 с.

4. Пат. 2 240 196 РФ, МПК′ В 21 Н 5/00. Способ продольного многопроходного накатывания профилей на валах/ Г.Д. Федотов, Ю.Б. Дриз, М.М. Бадыков, В.Н. Желнов; заявитель и патентообладатель Ульяновская ГСХА. № 2 003 107 068; заявл. 14.03.03; опубл. 20.11.04, Бюл. № 32. 5 с.

5. Пат. 2 234 996 РФ, МПК<sup>7</sup> В 21 Н 5/00. Устройство для продольного многопроходного накатывания профилей на валах / Г.Д. Федотов, Ю.Б. Дриз, Г.Г. Минибаев, М.М. Бадыков, В.И. Курдюмов; заявитель и патентообладатель Ульяновская ГСХА; заявл. 23.12.02; опубл. 27.08.04, Бюл. № 24. 5 с.

6. Пат. 2 234 997 РФ, МПК<sup>7</sup> В 21 Н 5/00. Устройство для продольного многопроходного накатывания профилей / Г.Д. Федотов, Ю.Б. Дриз, Г.Г. Минибаев, М.М. Бадыков; заявитель и патентообладатель Ульяновская ГСХА; заявл. 23.12.02; опубл. 27.08.04, Бюл. № 24. 5 с.





# ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

УДК 621.03:620.179.16

С.Н. Химухин, М.А. Теслина (Учреждение РАН Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН), Хосен Ри, Э.Х. Ри (Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск) E-mail: ximyxih@yandex.ru

# Формирование, микроструктура и свойства "белого слоя" сталей при низковольтном электроискровом легировании

Приведены результаты исследования деформационного механизма упрочнения "белого слоя" на сталях в результате действия термоупругих напряжений. Исследована структура эрозионных следов, полученных при однократном электроискровом воздействии, и слоя на сталях. Представлено изменение микротвердости по сечению "белого слоя" сталей различного состава в зависимости от времени электроискровой обработки.

**Ключевые слова:** электроискровое легирование, микроструктура, "белый слой", стали, микротвердость, пластическая деформация, кристаллиты, упрочнение.

The research results on deformation mechanism of "white layer" hardening on steels under the action of thermoelastic pressure are presents. The structure of layer on steels and erosive traces obtained at a single electrospark event is investigated. Microhardness variation through the "white layer" section on steels of various structures depending on electrospark processing duration is presented.

**Keywords:** electrospark deposition, microstructure, "white layer", steels, microhardness, plastic deformation, crystallites hardening.

#### Введение

В машиностроении все более широко используются электрофизические методы упрочнения и нанесения покрытий на металлические поверхности с использованием концентрированных потоков энергии (КПЭ) (ионные, лазерные, плазменные и др.). К числу таких методов относится электроискровое легирование (ЭИЛ) – технология получения покрытий, основанная на возникновении электрической искры между анодом (обрабатывающим электродом) и катодом (деталью). В результате ЭИЛ на поверхности катода образуется слой, состоящий из зоны оплавления (ЗО), представленной (при использовании большинства металлов и сплавов) "белым слоем" (БС), и зоны термического влияния (ЗТВ), расположенной ниже.

Многочисленные исследования показывают, что БС представляет собой специфическое структурное, фазовое и напряженное состояние металла, возникающее в результате импульсного воздействия температур и давлений и происходящего при этом мартенситного превращения.

Помимо этого метод ЭИЛ включает в себя процессы поверхностного легирования и термопластической деформации. Пластическая деформация поверхностного слоя под действием термических напряжений сопровождается ростом числа дислокаций, а формирование субструктуры происходит под влиянием процессов возврата в поле высоких температур [1].

Уникальные свойства БС и механизм его формирования на углеродистых сталях объясняется по-разному. Их связывают с изменением электронного строения металла; с наличием сопряженной квазиравновесной аустенитно-мартенситной системы с повышенной плотностью дислокаций; с образованием ковалентных алмазоподобных структур из элементов, входящих в состав таких слоев (С, N, B), с измененным химическим составом вследствие диффузии из окружающей среды и дисперсностью структурных составляющих [2].

В качестве основных признаков БС большинство исследователей отмечают аномально высокую твердость и коррозионную стойкость. При этом с определением БС по второму признаку есть некоторые проблемы, обусловленные сложностью подбора состава и режимов травления, пассивирующими свойствами слоя по отношению к основе. Это приводит к появлению в литературе противоречивых результатов исследований, поэтому в работе в качестве основного признака БС рассматривается его аномально высокая микротвердость, не характерная для данного материала после термической обработки.

Формирование БС отмечается при разных процессах: закалке стали из жидкого состояния [1], лазерной обработке [3, 4], трении [5] и импульсно-плазменной обработке [6], что позволяет сделать вывод о схожести механизмов структурообразования при ЭИЛ и при вышеперечисленных процессах.

Литературных данных по исследованию механизма структурообразования при воздействии на металлы лазерной, взрывной, ионно-плазменной обработки значительно больше, чем относящихся к ЭИЛ. Наиболее близким из перечисленных методов по технологическим условиям и характеру источника воздействия является лазерная обработка, что позволило использовать ряд физико-математических зависимостей из этой области для оценки влияния факторов процесса ЭИЛ (световая вспышка, ударная волна, импульс отдачи, термоупругие напряжения) на структурообразование слоя.

При сравнительной оценке по величине давления от действия различных факторов процесса ЭИЛ в материале катода максимальные значения имеют термоупругие напряжения [7].

#### Методика проведения исследований

Электроискровую обработку проводили с использованием серийно выпускаемых установок: "Элитрон-22А" (установка 1), "Корона 1103" (установка 2) и "Элитрон-52Б" (установка 3).

Процесс структурообразования в БС и выявление причин его высокой твердости последовательно исследовали в эрозионных следах, образованных после однократного воздействия искры на поверхность катода и слоях, полученных до порога хрупкого разрушения. При этом предварительно проводили подбор оптимальных технологических параметров обработки для получения качественного слоя и достаточной для исследования толщины. Площадь обрабатываемой поверхности составила 1 см<sup>2</sup>.

ЭИЛ проводили одноименными электродами (анод и катод из материала одной марки и структуры) из углеродистой стали с различным содержанием углерода (0,1; 0,45; 1,0 %), армко-железа и стали марки 110Г13.

Образцы для исследования механизма деформационного упрочнения обрабатывали по следующей схеме. Поверхность катода разделяли на пять равных частей. Затем в течение 1-й мин обрабатывали все пять частей, в течение 2-й мин — четыре части, 3-й — три части и т.д. В результате в поперечном сечении шлифа слой представлен в виде ступенек различной толщины, что позволяет исследовать кинетику формирования структуры и изменение твердости различных частей слоя, полученного в одних условиях.

При изучении распределения микротвердости слой условно разделяли на три части в зависимости от положения по отношению к основе: нижняя, средняя, верхняя. Нижняя часть слоя граничит с одной стороны с основой, а с другой — со средней частью. Верхняя часть соответственно находится на поверхности слоя. Для сохранения верхней части слоя перед изготовлением шлифов образцы заливали в эпоксидную композицию.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Для изучения механизма формирования структуры слоя необходимо установить механизм структурообразования эрозионных следов, полученных с использованием однократных импульсов. В результате однократного электроискрового воздействия на поверхности образцов образуется эрозионный след, состоящий из ЗО в центральной части и зоны оксидов по периферии.

Установлено, что микротвердость на поверхности и в сечении ЗО углеродистых сталей не достигает значений, характерных для БС, при этом структурные составляющие выявляются стандартными реактивами. Микроструктура эрозионных следов выявляется как первичная литая в виде кристаллитов, так и внутрикристаллитная микроструктура закалки. Определяющее значение для структурообразования имеет содержание углерода в материале электродов. При низком его содержании в электродах формируются равноосные зерна, что объясняется узким интервалом кристаллизации этих сталей.

На образцах из средне- и высокоутлеродистых сталей травлением выявлена внутризеренная структура – мартенсит. Небольшое различие в значениях микротвердости мартенсита ЗО эрозионного следа на средне- и высокоуглеродистых сталях объясняется разной исходной концентрацией углерода в материалах электродов.

Существенные отличия в формировании структуры эрозионных следов наблюдаются при использовании установки 3. В этом случае центральная часть поверхности 30 представлена только ячеистой структурой (рис. 1, a,  $\delta$ ). По периферии 30 структура выявляется как ячеистая и ячеисто-дендритная, причем в сечении кристаллиты расположены послойно. Размеры ячеек на поверхности 30 уменьшаются от центральной части к периферии от 1,4...2,9 мкм до 0,3...0,7 мкм.

В сечении структура ЗО представлена столбчатыми кристаллитами, которые ориентированы перпен-



#### Рис. 1. Микроструктура эрозионного следа:

 $a, \delta$  – ячеистая структура центральной части ЗО на сталях 45 и У8 соответственно, установка 3; e, e – линии скольжения на стали 110Г13 в ЗО и в материале основы, в ЗТВ (сечение эрозионного следа) соответственно, установка 1

дикулярно поверхности. Очевидно, что именно они формируют поверхностный ячеистый рельеф 3О.

По мере удаления от центральной части ЗО кристаллиты в сечении не имеют преимущественного ориентирования, что объясняется отсутствием однонаправленного теплоотвода. Предположительно в этом случае на формирование микроструктуры основное влияние оказывает больший объем расплава в ЗО, что подтверждается аналогичным строением структуры сварочной ванны и области на поверхности материала, подвергнутой воздействию лазерного излучения.

Обнаружить признаки деформации на образцах, испытывающих полиморфные превращения, к которым относятся углеродистые стали, не представляется возможным, поэтому для визуализации процесса пластического деформирования при ЭИЛ использовали сталь 110Г13. Указанная марка стали используется для изучения механизма пластического деформирования в работах, посвященных изучению влияния взрывного воздействия на микроструктуру сталей.

Исследовали структуру ЗО и ЗТВ по поверхности и в поперечном сечении эрозионного следа. Во всех структурных составляющих эрозионного следа обнаружены линии скольжения, характеризующие пластическое деформирование, с направлением в центральную часть ЗО эрозионного следа (рис. 1, *в*, *г*). Подобные следы локальной пластической деформации обнаружены в зоне лазерной обработки в твердом состоянии на материалах, не имеющих полиморфных превращений, что объясняется действием термических напряжений на микрообъемы нагреваемой металлической поверхности, окруженной холодными стенками не нагретого металла [8].

Кроме линий скольжения в 30 обнаружены горячие трещины, что свидетельствует о деформации материала при высокой температуре. По всей вероятности, процесс деформирования проходит в две стадии. Первая стадия – нагрузка – деформация металла непосредственно граничащего с расплавом ЗО вследствие термоупругих напряжений. Вторая стадия — разгрузка деформация за счет усадки металла при кристаллизации в ЗО. Причем деформационные напряжения на второй стадии меньше, чем на первой из-за потерь энергии на работу деформирования в первой стадии. Хотя вторая стадия протекает при меньших силах деформирования вследствие нагрева материала во время первой стадии, деформирование от первой стадии является основным, и поэтому остаточные напряжения в слоях, полученных ЭИЛ, в основном растягивающие.

Анализ полученных результатов в целом позволяет предположить следующий механизм формирования структуры и свойств эрозионного следа. При одновременном нагреве плазмой разряда и расплавом поверхности катода возникают растягивающие напряжения, которые деформируют материал основы. Во время кристаллизации напряжения, сопровождающие процесс релаксации, вызывают пластическую деформацию в основе и затвердевающем металле [9].

Формирование слоя при ЭИЛ можно рассматривать как многократное воздействие однократных электроискровых импульсов на поверхность электрода. При этом структура слоя зависит от многих одновременно действующих факторов, что затрудняет установление механизма его формирования.

Для выявления влияния деформационного механизма на структурообразование слоя при многократном воздействии исследовали изменение микротвердости в различных частях слоя в зависимости от увеличения его толщины при обработке средне- и высокоуглеродистых сталей, стали 110Г13 и армко-железа.

Из приведенных результатов видно (рис. 2, *a*), что на начальном этапе образуется слой, имеющий толщину 15...19 мкм, микротвердость в сечении этой части слоя соответствует мартенситу закалки (6500 МПа). Одновременно возрастает микротвердость в ЗТВ. При



Рис. 2. Изменение микротвердости стали 45 (*a*) и армко-железа (б) в сечении слоя в зависимости от продолжительности обработки: 1 - 1 мин; 2 - 3 мин; 3 - 5 мин

увеличении толщины слоя до 25...38 мкм происходит повышение твердости в его нижней (8000 МПа) и средней частях. Рост микротвердости объясняется пластическим деформированием в результате действия термических напряжений.

В дальнейшем при увеличении толщины слоя в средней части одновременно протекают на различных участках два процесса: отпуск (4000 МПа) и пластическая деформация (12 000 МПа).

Следует отметить, что твердость верхней зоны слоя остается неизменной на протяжении всего периода обработки. Это связано, в первую очередь, с постоянным наплавлением нового материала и последующим мартенситным превращением, причем упрочнения за счет пластического деформирования не происходит из-за нагрева этой зоны плазмой. Обычно толщина нижней упрочненной части слоя составляет 10...20 мкм, средней — 30...40 мкм, верхней –15...20 мкм, в большинстве случаев толщина частей слоя зависит от общей толщины слоя, которая, в свою очередь, определяется содержанием углерода в материале электродов.

При использовании электродов из высокоуглеродистых сталей характер распределения твердости в слое практически соответствует распределению твердости в слое на среднеуглеродистой стали.

Известно, что микротвердость в сечении слоев, полученных методом ЭИЛ, изменяется в широком интервале, это объясняется двумя причинами. Первая – связана с появлением локальных участков в слое с разной степенью наклепа, обусловленного температурой нагрева, которая зависит от расстояния до ЗО. Вторая – "природная" неравномерность распределения микротвердости мартенсита, – как в образцах закаленной без отпуска стали (2890...7480 МПа). Помимо пластической деформации при ЭИЛ сталей происходит повышение микротвердости за счет фазового наклепа в результате многократных  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращений материала в условиях высокоскоростного нагрева и охлаждения [8].

Для уточнения влияния пластического деформирования на формирование БС использовали сталь марки 110Г13. В этом случае характер распределения микротвердости по сечению слоя согласуется с данными распределения твердости в слое на средне- и высокоуглеродистых сталях. Максимальные значения (5000 МПа) достигаются в нижней части слоя и ЗТВ. В верхней части слоя микротвердость не отличается от измеренной в основе.

В целом более низкие значения микротвердости в слое обусловлены отсут-

ствием структуры мартенсита, как при ЭИЛ в слое на углеродистых сталях. Микроструктура слоя представлена вытянутыми кристаллитами шириной 0,5...1 мкм, длиной 4...6 мкм, направленными в основном перпендикулярно поверхности. Это указывает на рост кристаллов в направлении, обратном теплоотводу, и аналогично кристаллам ЗО эрозионных следов при однократных электроискровых импульсах.

На поверхности эти кристаллиты выявляются как ячейки размером от 0,5 до 1 мкм и соответствуют ширине кристаллитов по сечению слоя. На отдельных участках нижней и средней части слоя кристаллы практически разделены пополам, и эти половинки сдвинуты относительно друг друга линиями скольжения, что обусловлено возникающими растягивающими напряжениями. Такой характер деформации свидетельствует о существенном различии величин продольных сдвиговых деформаций и подтверждает основное значение деформационного упрочнения для увеличения твердости слоя при ЭИЛ.

Дополнительно для уточнения влияния углерода на появление областей с локально высокой микротвердостью был проведен эксперимент, в котором использовали электроды, изготовленные из армко-железа (рис. 2,  $\delta$ ). Характер изменения микротвердости по сечению слоя на армко-железе в основном не отличается от полученного ранее на углеродистых сталях. При этом микротвердость достигает высоких значений, что можно объяснить деформационным упрочнением.

Таким образом, наиболее значимым фактором увеличения твердости в слое является деформационное упрочнение. При этом процесс деформирования протекает в условиях некоторого нагрева слоя, что способствует уменьшению сопротивления деформированию.

#### Выводы

1. Экспериментально установлен основной механизм формирования структуры слоя с высокой микротвердостью, заключающийся в деформационном упрочнении при увеличении его толщины в результате действия термоупругих напряжений.

2. Ячеистая структура в ЗО при ЭИЛ обусловлена образованием при кристаллизации столбчатых кристаллитов, нормально ориентированных к поверхности обработки.

3. Обнаруженные линии скольжения в образцах стали марки 110Г13 при одно- и многократном режиме ЭИЛ подтверждают влияние термоупругих напряжений на формирование структуры слоя.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е., Рапопорт Л.С. Влияние режимов электроискрового легирования на структуру и износостойкость железа // Электронная обработка материалов. 1988. № 4. С. 10–13.

2. Кудряков О.В., Пустовойт В.Н. Феноменология фазовых переходов при образовании "белого слоя" в металлических сплавах //

Известия вузов Сев.-Кавказ. регион. Технические науки. 2000. № 2. С. 32–34.

3. Вязьмина Т.М., Веремеевич А.М., Иванов И.А. и др. Получение однородного закаленного слоя при лазерной обработке стали 9Х // Физика и химия обработки материалов. 1988. № 6. С. 63–66.

4. Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д., Данилов Д.А. и др. Структура и механические свойства конструкционной стали при лазерной обработке поверхности с плавлением // Материаловедение. 2004. № 6. С. 21–26.

5. **Таран Ю.Н., Есаулов В.П., Губенко С.И.** Поведение "белого слоя" на поверхности катания железнодорожных колес при пластической деформации // Металлы. 1989. № 5. С. 93–95.

6. Волошин М.Н., Гасин Д.А. и др. Особенности упрочнения стали У8 с помощью импульсно-пламенной обработки // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 1. С. 16–20.

7. Химухин С.Н., Кочетова И.В., Кондратьев А.И. Оценка влияния факторов низковольтного электроискрового процесса на структурообазование // Инновации, качество и сервис в технике и технологиях: матер. I Междунар. науч.-практ. конф.: в 2-х ч. Ч. 1. Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 2009. С. 142–144.

8. **Бровер А.В., Пустовойт В.Н.** О локализованных напряжениях в лазерно-облученной поверхности металлических материалов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 1. С. 3–7.

9. Климов В.А., Иванов Ю.Ф., Перевалова О.Б. и др. Формирование структуры и механизмы упрочнения поверхностных слоев нержавеющей стали, обработанной низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 2. С. 41–47.



В табличной форме рассмотрены сведения о химическом составе материалов, его механических свойствах, твердости и пластичности в зависимости от размера поковки и режимов термообработки, параметры ковочных, литейных свойств и обрабатываемости резанием, характеристики свариваемости, флокеночувствительности, отпускной хрупкости, данные по релаксационной стойкости, длительной прочности, ползучести, жаростойкости и коррозионной стойкости – всего по более чем 100 параметрам.

Описаны системы маркировки отечественных и зарубежных энергетических сталей и сплавов. Изложены требования к материалам, методы контроля и методики их испытаний. Кратко описаны способы прогнозирования долгосрочных свойств материалов.

Приведена информация о более 700 зарубежных материалах, близких по химическому составу, назначению и свойствам к отечественным.

Данные сопровождаются ссылками на соответствующие источники, откуда они взяты (ГОСТ, ОСТ, ТУ, техническая литература).

Предназначен как для конструкторов, технологов, металловедов и других специалистов тепловой, атомной и гидроэнергетики, так и для работников всех отраслей промышленности, он может быть полезен для преподавателей, аспирантов и студентов технических вузов.

Приобрести книгу по цене издателя можно, прислав заявку в отдел продаж, маркетинга и рекламы: по почте: 107076, г. Москва, Стромынский пер., 4; по факсу: (499) 269-48-97; по e-mail: realiz@mashin.ru Дополнительную информацию можно получить по телефонам: (499) 269-66-00, 269-52-98 и на сайте WWW.MASHIN.RU



## ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

УДК 621.785.532

В.Н. Гадалов, К.А. Крючков, В.Г. Сальников, А.В. Ляхов (Юго-Западный государственный университет, г. Курск) E-mail: Gadalov-VN@yandex.ru

# Эффективность цианирования конструкционных сталей в нетоксичных соляных ваннах\*

Приведены экспериментальные данные по низкотемпературному цианированию различных конструкционных сталей в соляных ваннах, не содержащих токсичных цианидов. Показана высокая эффективность соляных ванн на основе карбамида и комбинированного цианирования (активное покрытие на поверхности стали + нейтральная ванна).

**Ключевые слова:** цианирование, соленые ванны, азотирование, цианистые соли, снижение коэффициента трения, износостойкость, сопротивление усталости, упрочнение деталей.

Experimental data on low-temperature cyanidation of various structural steels in salt baths, which do not contain toxic cyanide was shown. Also is revealed the high efficiency of salt baths based on urea and combined cyanide (an active covering on the steel surface + neutral bath).

**Keywords:** cyanidation, salt bath nitriding, cyanide, reducing the friction coefficient, wear resistance, fatigue resistance, the hardening of parts.

В мировой практике с конца 1960-х годов прошлого века (BMW, Toyota Motor) начали использовать для упрочнения деталей машин "мягкое азотирование" (процесс Tenifer-Tufftride), заключающееся в насыщении стальных деталей азотом и углеродом при температурах 560...580 °C в расплаве, содержащем цианистые соли. Этот процесс отличается простотой и высокой производительностью, позволяет формировать на поверхности износостойкий и вязкий слой, отличающийся высоким сопротивлением усталости [1, 2].

Такие свойства обеспечиваются оптимальной структурой диффузионных слоев — плотной беспористой карбонитридной зоной на поверхности толщиной 0,007...0,017 мм и достаточно глубоким слоем азотистого аустенита под коркой карбонитридов. Специфической и ценной особенностью цианированных сталей является резкое снижение коэффициента трения (в 3–4 раза) и, как следствие, повышение износостойкости. После удаления слоя с карбонитридной фазой износостойкость резко снижается.

\* Работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг. Кроме того, низкотемпературное цианирование приводит к образованию в поверхностной зоне диффузионного слоя (на глубине до 0,02 мм), остаточных сжимающих напряжений (300...500 МПа), вследствие чего значительно (на 150...200 %) увеличивается сопротивление усталости конструкционных сталей. Увеличение толщины карбонитридной зоны больше названных значений ведет к снижению сопротивления усталости.

Однако, несмотря на очень высокую эффективность обработки стальных изделий в цианистых ваннах, широко развернувшееся движение за охрану окружающей среды заставило отказаться от использования для упрочняющей обработки деталей машин токсичных цианидов или значительного их ограничения. В настоящее время актуальной является разработка новых нетоксичных составов соляных ванн для столь же эффективного упрочнения деталей.

В работе приведены результаты экспериментального исследования насыщающей способности ванн, работающих в температурном интервале "мягкого азотирования", в состав которых не входят токсичные цианиды. Были исследованы композиции на основе карбамида и кальцинированной соды, которые в исходном состоянии не токсичны и весьма дешевы. Кроме того, был опробован комбинированный способ низкотемпературного цианирования, при котором ванна, состоящая из смеси хлористого кальция и хлористого натрия эвтектического состава ( $t_{nл} \approx 490$  °C), служит для нагрева детали, а насыщающая среда представляет собой твердое покрытие (обмазку) на поверхности детали.

Состав покрытия — желтая кровяная соль (40 % мас.) и газовая сажа (60 % мас.). Смесь разводили глинистым раствором до консистенции густой пасты, наносили на упрочняемую поверхность и высушивали. После этого образец погружали в разогретую соляную ванну и выдерживали необходимое время.

Результаты низкотемпературного цианирования в ваннах различного состава представлены в таблице.

Сравнивая насыщающую способность исследованных ванн, можно отметить, что при использовании ванны № 3 (карбамид, сода и поваренная соль) получены результаты, практически идентичные "Тенифер"-процессу (ванна № 1).

Микроструктуры диффузионных слоев углеродистой стали 20 и хромистой стали 20Х13, полученных цианированием в ванне № 3 (см. таблицу), представлены на рис. 1.

Использование ванны № 2 (см. таблицу), несмотря на повышенную активность, не может быть рекомендовано из-за образования пористого диффузионного слоя, особенно на поверхности легированных сталей.

Скорость диффузии насыщающих элементов в глубину изделия при низкотемпературном цианировании из соляных ванн зависит от количества и типа легирующих элементов в составе стали, особенно хрома. Он заметно уменьшает глубину диффузионного слоя при цианировании, даже при самом небольшом содержании. Как видно из данных таблицы, при прочих равных условиях глубина слоя на низколегированной стали 18ХГТ ниже на 40 %, на ста-

	Состав и концентрация	0	Глубина диффузионного слоя, мкм		
№ п/п	ванны, % мас.	Сталь	общая	химических соединений	
	$C_{(NaCN)} = 51;$	20	780	12	
1	C <sub>KCN</sub> = 34;	18XГT	520	11	
	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 15$ (Tenifer-Tufftride) (эталон)	20X13	160	_	
	$C_{(NH_2)_2CO} = 55;$	20	1200	22	
2	$C_{Na_{2}CO_{3}} = 45$	18XГТ	800	18	
		20X13	180	12	
	$C_{(NH_2)_2CO} = 40;$	20	790	16	
2	$C_{Na_{2}CO_{3}} = 40;$	18XГT	480	13	
5	$C_{NaCl} = 20$	20X13	140	6	
		09X15H8Ю	15	_	
	$C_{CaCl_2} = 48;$	20	860	28	
	$C_{NaCl} = 52;$	18XГТ	520	25	
4	обмазка:	20X13	240	18	
	$C_{K_4 Fe(CN)_6} = 40;$	09X15H8Ю	67	4	
	С <sub>сажа</sub> = 60				
Примечание. Т	Семпература 570 °C; длительн	ость 2 ч.			

Результаты цианирования конструкционных сталей в соляных ваннах различных составов



h, MM 0,6 1 0,5 0,5 2 0.4 0,3 0.2 0,2 0,1 560 580 T, °C 0 1 2 3 4 1, 4 540 a) б)

Рис. 1. Микроструктуры диффузионных слоев сталей, полученных низкотемпературным цианированием (570 °C, 2 ч) в ванне № 3:  $a - 20; \delta - 20X13 (\times 400)$ 

ли 20Х13 - в 5,6 раза, на высоколегированной стали 09Х15Н8Ю – в 50 раз, чем на стали 20, не содержащей легирующих элементов. Тем не менее, несмотря на то что скорости диффузии в α-и γ-фазах, а также в соединениях є и у' различных сталей различаются, азотный потенциал при обработке в соляных ваннах оказывается самым высоким, а время обработки – минимальным в сравнении с другими методами цианирования.

Особый интерес представляет комбинированный способ цианирования (способ № 4, см. таблицу). По эффективности он не уступает вышеназванным способам, но имеет то преимущество, что позволяет проводить обработку с минимальным расходом азотсодержащей соли (железосинеродистого калия) — обмазка слоем 1,0...1,5 мм наносится только на упрочняемые места. Влияние температуры и длительности цианирования в нейтральной ванне с азотисто-углеродной обмазкой представлено на рис. 2.

Комбинированный метод цианирования открывает широкие технологические возможности управления характеристиками диффузионных слоев различных сталей путем изменения температуры. Недостат-

> ком этого метода является быстрое истощение цианирующей обмазки, поэтому проводить обработку длительностью более 2 ч нецелесообразно.

Таким образом, низкотемпературное цианирование в соляных ваннах, приготовленных из нетоксичных компонентов, эффективно для многих марок сталей, что позволяет решить экологические проблемы и рекомендовать их использование в машиностроении, ремонтном производстве и других отраслях.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Прокошкин Д.А. Химико-термическая обработка металлов - карбонитрация. М.: Металлургия, 1984.

2. Фунатани К. Низкотемпературное азотирование сталей в соляных ваннах // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. № 7. C. 12-16.



h. MM

0,6

0,4

0,3

0,1

УДК 621.785.53:621.3.035.183

С.А. Кусманов, А.В. Жиров, И.Г. Дьяков, П.Н. Белкин (Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова) E-mail: genphys@ksu.edu.ru

# Влияние оксидного слоя на характеристики анодной цементации малоуглеродистых сталей\*

Рассмотрены результаты анодной цементации в водных электролитах на основе хлорида аммония с углеродсодержащими добавками (ацетоном, глицерином, сахарозой, этиленгликолем). Показано влияние поверхностного оксидного слоя и его электрохимического растворения на скорость диффузии углерода, толщину цементированного слоя, его микротвердость и предел прочности упрочненных образцов. Предложены новые составы электролитов для анодной цементации.

**Ключевые слова:** анодная парогазовая оболочка, анодная цементация, высокотемпературная коррозия, конструкционные стали, мартенситный слой, насыщающая атмосфера, углеродсодержащие добавки.

The anodic carburizing results in the aqueous electrolytes with ammonium chloride and carbonic dopes (acetone, glycerin, sucrose, glycol) are considered. The influence of the surface oxide layer and its electrochemical dissolution on the carbon diffusion rate and characteristics of the case-hardened layer are shown. New compositions of the electrolytes for the anodic carburizing are proposed.

Keywords: anodic vapor-gas shell, anodic carburizing, high-temperature corrosion, structural steels, martensitic layer, saturating medium, carbonic dopes.

#### Введение

Анодная цементация сталей в водных электролитах позволяет заметно сократить продолжительность технологического процесса насыщения углеродом до нескольких минут, включая последующую закалку в том же электролите. Насыщающей и нагревающей средой здесь является *парогазовая оболочка* (ПГО) толщиной десятки микрометров, состав которой определяется продуктами испарения водного раствора, химических реакций в ПГО и электрохимических процессов на поверхности обрабатываемой детали-анода.

Малая толщина оболочки обеспечивает быстрое (порядка нескольких секунд) достижение равновесных концентраций насыщающих компонентов, которые адсорбируются на поверхности упрочняемых изделий. Скоростное насыщение конструкционных сталей азотом или углеродом позволяет существенно улучшить их эксплуатационные свойства [1-3]. Эта технология, применяемая на ремонтных участках предприятий легкой промышленности, позволяет за несколько минут повысить износостойкость технологической оснастки в 1,5-3 раза.

Особенностью *анодной электрохимико-термической* обработки (АХТО) является неизбежное образование

оксидного слоя на обрабатываемой поверхности при использовании в качестве электролита водных растворов. Оксидный слой не оказывает видимого влияния на механические свойства сталей, упрочненных нитрозакалкой или цементацией, но заметно повышает их пассивируемость в нейтральных электролитах и увеличивает их коррозионную стойкость в условиях, близких к атмосферным, причем существенную роль играет поверхностный оксидный слой [4, 5]. Например, нагрев стали 45 в растворе ацетата аммония приводит к образованию поверхностного оксидного слоя, который повышает коррозионную стойкость и обеспечивает сдвиг потенциала в положительную сторону в 0,5 М растворе серной кислоты [6].

Для проведения электрохимико-термической модификации металлов и сплавов запатентована широкая гамма веществ [7, 8], однако системного изучения влияния состава на характеристики модифицированных слоев до сих пор не выполнено. Имеются оценки влияния концентрации некоторых компонентов на процесс диффузионного насыщения, коррозионные свойства, скорость анодного растворения и др., но без учета их взаимного влияния [9, 10].

Нагрев стальных образцов в различных электролитах на основе хлорида, нитрата или сульфата аммония показал существенное влияние состава на убыль массы анода. Результаты соответствуют получаемым в режиме традиционного электролиза, что дало основание считать процесс анодным растворением, отличающимся высокими температурами образца-анода

<sup>\*</sup> Работа выполнена по тематическому плану НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 09-08-99069-р\_офи).

[11]. В этом исследовании изменение массы образца полностью приписывалось анодному растворению.

С другой точки зрения причиной изменения массы анода является высокотемпературная коррозия [12]. Параболическая зависимость убыли массы от времени позволила оценить энергию активации окисления, которая составила (184±12) кДж/моль и оказалась близкой к энергии активации окисления железа в кислороде с парами воды и диоксидом углерода при тех же температурах (196±12) кДж/моль.

Применяемые на практике составы электролитов обычно содержат два компонента, один из которых обеспечивает достаточно высокую электропроводность раствора, а другой — является источником диффундирующего элемента. Наибольшее распространение для анодной цементации получил раствор, содержащий хлорид аммония в качестве электропроводного и глицерин в качестве углеродсодержащего компонентов.

Наличие в растворах иных веществ (соляной кислоты, нитрата аммония, ацетона и др.) влияет на толщину и, возможно, состав оксидного слоя, а также на скорость анодного растворения стальных образцов-анодов [13]. Механизм этого влияния на сегодняшний день не выяснен, также не установлено влияние концентраций иных веществ на содержание углерода в цементированных слоях, их толщину, поверхностную твердость и т.д.

Цель работы — анализ влияния некоторых составов рабочих электролитов на толщину цементованного слоя, его микротвердость и предел прочности образцов ряда конструкционных сталей с учетом роли поверхностного оксидирования.

#### Методика проведения исследований

Цементацию осуществляли в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов-анодов электролитом при расходе 3 л/мин (рис. 1, стрелками показано направление движения электролита и воды в теплообменнике). Температуру электролита объемом 3 л на входе в камеру поддерживали постоянной с помощью теплообменника на уровне (25±2) °C.



**Рис. 1. Схема установки:** *1* – анод; *2* – катод; *3* – поддон; *4* – ротаметр; *5* – насос; *6* – теплообменник

Нагреву подвергали цилиндрические образцы диаметром 10...12 мм и длиной 14...15 мм из сталей 10 и 45, а также шестигранные образцы из стали 20 с шириной грани 4 мм и длиной 15 мм, химический состав которых представлен в табл. 1. Производитель сталей ОАО "Металлургический завод им. А.К. Серова".

Температуру нагрева образцов, измеряемую хромель-алюмелевой термопарой, варьировали от 650 до 950 °C с шагом 100 °C, время обработки изменяли от 3 до 10 мин. В качестве рабочих электролитов использовали водные растворы хлорида аммония с углеродсодержащими добавками: глицерином, ацетоном, сахарозой, этиленгликолем и карбамидом.

Структуру поверхностного слоя изучали на металлографическом микроскопе ЕС МЕТАМ PB-21 после полирования и травления по стандартным методикам, морфологию оксидного слоя наблюдали с помощью микроскопа Axiostar plus Zeiss. Микротвердость поверхностного слоя образцов измеряли на прибо-

Таблица 1

	Содержание элементов, % мас.							-	
Марка стали	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Cu	As
10	0,09	0,42	0,22	0,017	0,027	0,05		0,22	
20	0,20	0,38	0,21	0,014	0,013	0,17	0,09	0,17	0,01
45	0,44	0,59	0,23	0,017	0,017	0,16		0,20	

Химический состав образцов

ре ПМТ-3М при нагрузке 0,5 Н. В качестве эффективной характеристики цементации с последующей закалкой в том же электролите измеряли толщину мартенситного слоя. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-4 в кобальтовом излучении.

Для элементного анализа модифицированных поверхностных слоев применяли метод *обратного ядерного рассеяния* (ЯОР) протонов с энергиями 7...8 МэВ на циклотроне НИИЯФ МГУ [13]. Отраженные протоны регистрировали детектором, их энергия зависит от массы ядра, на котором произошло рассеяние. Получаемый спектр представлял собой зависимость числа рассеянных частиц (выход ЯОР) от их энергии (номера канала). Искомый профиль концентраций элементов в поверхностном слое извлекали путем сравнения экспериментального и модельного спектров с помощью компьютерной программы.

Распределение концентрации углерода в поверхностном слое определяли линейным методом Розиваля по соотношению долей перлитных и ферритных зон. Для получения ферритно-перлитной структуры после окончания цементации температуру образцов понижали до 650 °C, после выдержки в течение 2 мин образцы извлекали из рабочего электролита и охлаждали на воздухе.

Для определения прочности на разрыв (ГОСТ 1497-84) использовали пропорциональные цилиндрические образцы из стали 10 с рабочей длиной 18 мм, начальными расчетной длиной 15 мм и диаметром рабочей части 3 мм. Испытанию на ударную вязкость (ГОСТ 9454-78) подвергали образцы типа *КСU* после цементации при 850 °C в

течение 5 мин в исследуемых электролитах.

#### Результаты исследований и их обсуждение

Все вольт-температурные характеристики нагрева в электролитах различных составов имели характерный максимум при напряжениях 260...270 В. Наибольшие температура нагрева (1025 °C при напряжении 260 В) и сила тока достигались в 10%-ном водном растворе хлорида аммония (здесь и далее указаны массовые проценты).

Добавка одного из углеродсодержащих веществ с концентрацией 10 % всегда сопровождалась снижением температуры. Причиной этого, по-видимому, является уменьшение эмиссионной способности поверхности электролита и электропроводности ПГО вследствие разбавления анионов органическими молекулами-диэлектриками, что подтверждается наблюдаемым снижением силы тока при тех же напряжениях. Также относительно высокие температуры нагрева характерны для глицеринового (1000 °C, 270 В) и сахарозного (985 °C, 250 В) электролитов, меньшие наблюдаются в этиленгликолевом (950 °C, 260 В) и ацетоновом (900 °C, 270 В) электролитах.

Наружный оксидный слой, обычно обладающий дефектной решеткой, содержит трещины и поры до 100 нм (рис. 2), что обеспечивает транспорт ионов железа из образца в раствор и кислорода из оболочки в поверхностный слой металла. Кроме того, через этот слой осуществляется диффузия углерода.

Толщина мартенситного слоя во всех случаях зависит от времени по параболическому закону, что позволяет считать поверхностную концентрацию углерода постоянной. Максимальная микротвердость слоя достигала 6,5...7 ГПа.

Наибольшая толщина слоя была получена в электролите с ацетоном. Для электролитов с добавлением глицерина и сахарозы зафиксированы меньшие, но близкие толщины слоя для данной температуры и продолжительности нагрева.

Отметим, что в этих электролитах достигаемая температура нагрева составляет 1000 °C, что позволяет получить толщину мартенситного слоя, близкую к наблюдаемой в ацетоновом электролите при 900 °C. Наименьшее значение толщины слоя было получено при использовании этиленгликоля.

При охлаждении цементованных образцов на воздухе в их поверхностном слое образуется перлитно-ферритная структура. Наибольшая толщина перлитного слоя имеет место при цементации в ацетоно-



Рис. 2. Микроструктура оксидной пленки на поверхности образца из стали 45 после нагрева в электролите, содержащем 10 % хлорида аммония и 10 % глицерина, при температуре 960 °C в течение 5 мин с последующим охлаждением на воздухе



Рис. 3. Микроструктура поверхностного слоя стали 10 после цементации в ацетоновом электролите в течение 10 мин при температуре 900 °C

вом электролите, ему же соответствует наибольший углеродный потенциал, достигающий 0,9 % (рис. 3). Здесь выявляется цементитная сетка в поверхностной зоне слоя. Аналогичные распределения получены для электролитов с другими углеродсодержащими добавками.

Глицерин образует насыщающую атмосферу с углеродным потенциалом 0,8 %, на поверхности изделия после цементации образуется сплошная перлитная зона несколько меньшей толщины в сравнении с ацетоновым электролитом. Еще меньшие поверхностные концентрации углерода получены в сахарозном — 0,7 % и этиленгликолевом — 0,6 % растворах соответственно, и меньшие толщины слоев без следов сетки цементита. В поверхностном слое образцов после обработки в сахарозном и этиленгликолевом электролитах обнаружены участки феррита.

На рис. 4 представлена схема основных процессов переноса на поверхности образца-анода: диффузии насыщающих элементов, анодного растворения и окисления. Прохождение тока через ПГО осуществляется эмиссией анионов СІ<sup>-</sup> и ОН<sup>-</sup> из кипящего электролита под действием электрического поля. ПГО содержит пары воды и углеродсодержащие вещества, разложение которых сопровождается адсорбцией предположительно углеводородов и оксида углерода, обеспечивающих диффузию углерода в анод.

Растворение железа с поверхности анода может происходить как с образованием  $Fe^{2+}$ , так и  $Fe^{3+}$ . Воз-



Парогазовая оболочка

Оксидный слой (FeO и F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Цементованный слой (перлит + феррит)

Исходная структура

Рис. 4. Схема основных процессов переноса на поверхности образца-анода, нагреваемого в водном электролите

можен механизм растворения с образованием  $Fe^{2+}$  как промежуточной стадии, так как этому процессу отвечает меньшее значение электрохимического потенциала. Однако ионов железа  $Fe^{2+}$  в растворе не было обнаружено [14], поэтому на схеме указан ион  $Fe^{3+}$ . Следовательно, измеряемый ток обусловлен переносом ионов Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> и Fe<sup>3+</sup>.

Для выяснения долей электрохимического растворения железа и его высокотемпературной коррозии в среде ПГО изучали изменение массы образцов в различных стадиях обработки. Измеряли:

*m*<sub>0</sub> – исходную массу образца;

*m*<sub>1</sub> — массу образца после нагрева с охлаждением на воздухе;

 $m_2$  — массу образца после удаления оксидного слоя на верхней торцевой поверхности, находившейся на воздухе и не погружавшейся в электролит;

*m*<sub>3</sub> — массу образца после полного удаления оксидного слоя.

Разность  $m_0$  и  $m_3$  позволяет найти полное изменение массы образца, в то время как разность  $m_2$  и  $m_3$  соответствует массе оксидного слоя, сформировавшегося на обрабатываемой поверхности. Промежуточные взвешивания  $m_1$  и  $m_2$  позволили учесть окисление необрабатываемой поверхности образца.

Принято считать, что при высокотемпературном окислении железа на его поверхности образуются оксиды FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причем отношение толщины этих оксидов друг к другу близко к 100:10:1 [15]. Это позволяет считать, что основную часть оксидного слоя составляет FeO и для вычисления массы внедренного в анод кислорода надо ( $m_2 - m_3$ ) умножить на долю кислорода в закиси железа – 0,22.

Таблица 2

Темпе-		Масса, мг, при концентрациях хлорида аммония, моль/л										
ратура растворенного железа внедренного кислорода			растворенного железа					общее из	вменение			
°C	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
700		119	217	234	5	2	4	4	82	127	228	248
800	64	148	206	313	18	19	5	8	129	215	225	341
900	76	216	296	_	56	45	30	-	275	375	401	_

Массы образцов в зависимости от концентрации хлорида аммония при различных температурах нагрева

В свою очередь, вычисление массы железа  $m_p$ , обусловленное электрохимическим растворением в процессе обработки, можно определить по формуле

 $m_p = (m_0 - m_3) - 0.78(m_2 - m_3) - 0.78(m_1 - m_2).$ 

Результаты нагрева образцов из стали 10 в 10%-ном водном растворе хлорида аммония приведены в табл. 2.

Из полученных данных следует, что при увеличении концентрации хлорида аммония растет доля процесса электрохимического растворения. Повышение температуры нагрева способствует увеличению доли высокотемпературного окисления в большей степени и ускорению растворения железа – в меньшей. Этот вывод подтверждается данными ЯОР протонов, согласно которым содержание кислорода в поверхностном слое значительно возрастает при увеличении температуры насыщения и достигает 50 % ат. на глубине 5 мкм после обработки при 950 °С (раствор 10 % хлорида аммония и 20 % карбамида).

На глубине 9 мкм содержание кислорода составляет 33 % ат. По данным рентгеновского анализа интенсивность линий FeO и  $Fe_3O_4$  также значительно воз-



Рис. 5. Изменение толщины мартенситного слоя при увеличении концентрации хлорида аммония в электролите (концентрация глицерина 10 %, температура обработки 900 °C, продолжительность 10 мин)

растает для температур насыщения 850 и 950 °С. Обилие кислорода в поверхностном слое затрудняет выявление углерода. Его содержание можно определить методом ЯОР только после удаления слишком развитого оксидного слоя [16].

С этих позиций можно объяснить возрастание толщины мартенситного слоя по мере увеличения концентрации хлорида аммония в растворе, содержащем 10 % глицерина (рис. 5). Эта закономерность сопровождается ростом силы тока за счет повышения электропроводности раствора и ПГО, что приводит к усилению анодного растворения и уменьшению толщины оксидного слоя.

Влияние концентраций углеродсодержащих компонентов носит более сложный характер и может быть объяснено конкуренцией двух процессов (рис. 6). При повышении этих концентраций до 2 % доминирует рост насыщающей способности среды, связанной с увеличением потока соединений углерода из электролита в ПГО. Дальнейшее уменьшение толщины мартенситного слоя, по-видимому, происходит из-за ослабления растворения (увеличения тол-



Рис. 6. Зависимость толщины мартенситного слоя от концентрации углеродсодержащего компонента (концентрация хлорида аммония 10 %, температура цементации 900 °С, продолжительность 10 мин):

1 – ацетон; 2 – глицерин; 3 – сахароза; 4 – этиленгликоль

щины слоя оксидов железа, тормозящих диффузию углерода). Этот факт косвенно подтверждается экспериментально обнаруженным снижением плотности тока по мере роста концентрации углеродсодержащих компонентов [17].

Прочность образцов на разрыв определяли после их анодной цементации в электролитах на основе хлорида аммония (10 % мас.) с добавлением одного из углеродсодержащих компонентов: ацетона, глицерина, сахарозы и этиленгликоля в таком же количестве. Образцы погружали в раствор электролита в горизонтальном положении, что способствовало равномерному нагреву по всей контрольной длине. Продолжительность нагрева составляла 5 мин при температурах 800, 850, 900 и 950 °C с последующей закалкой в электролите от температуры насыщения.

Оказалось, что анодная цементация образцов из стали 10 в указанных электролитах позволяет увеличить условный предел прочности от (420 $\pm$ 20) до (930 $\pm$ 50) МПа, не изменяя предел текучести. Относительное удлинение снижается от (0,158 $\pm$ 0,002) до (0,028 $\pm$ 0,002) % без ухудшения вязкости материала в сравнении с традиционным способом термической обработки.

По результатам испытаний установлено, что ударная вязкость цементированных образцов с последующей закалкой в электролите примерно совпадает с таковой, характерной для объемной закалки. Полученные значения составляют (29,5±3,5) Дж/см<sup>2</sup> без последующего отпуска, (58,2 $\pm$ 6,8) Дж/см<sup>2</sup> с низким отпуском (200 °C) и (192 $\pm$ 23) Дж/см<sup>2</sup> с высоким отпуском (600 °C).

Установлено, что лимитирующим фактором выработки электролита является испарение его летучих компонентов, которое происходило в процессе эксплуатации электролитов со средней скоростью 0,06 л/ч при исходном объеме раствора 3 л до его минимального значения 2,4 л, необходимого для циркуляции электролита в стандартной установке для анодной термической обработки. В процессе эксплуатации исследуемых электролитов уменьшение концентрации углеродсодержащих компонентов не превысило предела насыщающей способности, который был определен значением концентрации углеродсодержащего вещества 2 % мас. Толщина цементированного слоя снижалась не более чем на 10 %.

На основании проведенных исследований были определены оптимальные концентрации углеродсодержащих компонентов в хлоридном электролите. При таких концентрациях одновременно наступает достижение порога насыщающей способности электролита и его минимального объема в установке. Данные составы электролитов предлагается использовать в непрерывном производстве (табл. 3).

Для ремонтных разовых работ предпочтительно использовать 2%-ные растворы электролитов, в этом случае возможно сокращение продолжительности обработки за счет ускорения диффузии углерода в сталь

Таблица З

Состав и концентрация электролита, % мас.	Напряжение, В	Продолжительность обработки, мин	Потребляемая удельная мощность, кВт/см <sup>2</sup>	Толщина мартенситного слоя, мкм (±5 мкм)
	170	3		50
Ацетон – 9,5;	190	7	0.285	100
Хлорид аммония — 10	210	10	0,285	150
	250	10		180
	175	3		50
Глицерин — 7,1;	210	7	0.22	100
Хлорид аммония — 10	210	10	0,32	150
	240	10		180
	195	3		50
Caxaposa = 6,1;	225	7	0,357	100
Алорид аммония — 10	250	10		150
	180	7		25
Этиленгликоль – 7,7;	250	7	0,354	50
ллорид аммония — 10	240	10		75

Режимы и характеристики цементации для различных составов электролитов

при данной концентрации. В качестве корректировки растворов электролитов предлагается добавлять углеродсодержащий компонент и воду до исходного объема и концентрации в установке. По мере насыщения раствора гидроксидом железа (III) раствор следует фильтровать.

#### Выводы

1. Предложены режимы анодной цементации и составы электролитов, позволяющие повысить толщину мартенситного слоя на малоуглеродистых сталях от 80 до 160 мкм (время обработки — 10 мин) и условный предел прочности от (420±20) до (930±50) МПа. Установлено, что добавление в электролит ацетона, глицерина, сахарозы и этиленгликоля всегда приводит к снижению температуры нагрева и тока в системе при прочих равных условиях, что может быть связано с уменьшением эмиссионной способности поверхности электролита и электропроводности ПГО, а также с изменением толщины теплового пограничного слоя, зависящего от свойств электролита.

2. Установлено, что с повышением концентрации хлорида аммония увеличиваются интенсивность диффузии углерода в сталь и толщина образующегося цементированного слоя, что связано с усилением анодного растворения, уменьшающего толщину оксидного слоя, который тормозит диффузию углерода. Наибольшая толщина мартенситного слоя после цементации стали 20 с последующей закалкой наблюдается при концентрации углеродсодержащих компонентов 2 % масс. При меньших концентрациях снижается насыщающая способность электролита, при больших — растет толщина тормозящего оксидного слоя.

Показано, что при увеличении концентрации хлорида аммония растет доля процесса электрохимического растворения. Повышение температуры нагрева способствует увеличению доли высокотемпературного окисления в большей степени и ускорению растворения железа в меньшей.

3. Разработаны технологические рекомендации по определению составов электролитов для анодной цементации и их использованию. Установлены рекомендуемые концентрации электролитов для анодной цементации на основе 10%-ного раствора хлорида аммония с добавлением одного из углеродсодержащих компонентов: ацетона — 9,5 %, глицерина — 7,1 %, сахарозы — 6,1 %, этиленгликоля — 7,7 %.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Plasma** electrolysis for surface engineering / A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland et al. // Surface and Coatings Technology. 1999. V. 122. P. 73–93.

2. Anodic heating in aqueous solutions of electrolytes and its use for treating metal surfaces / P.N. Belkin, V.I. Ganchar, A.D. Davydov et al. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 1997. No 2. P. 1–15.

3. Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Термическая и химико-термическая обработка сталей при нагреве в растворах электролитов // Металловедение и термическая обработка металлов. 1989. № 5. С. 12–17.

4. Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40Х, азотированной в электролитной плазме / Г.П. Чернова, Н.Л. Богдашкина, В.В. Паршутин и др. // Защита металлов. 1984. № 3. С. 408–411.

5. Влияние параметров процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий / В.Г. Ревенко, Г.П. Чернова, В.В. Паршутин и др. // Защита металлов. 1988. № 2. С. 204–210.

6. Влияние анодного электрохимико-термического оксидирования на коррозионную стойкость стали 45 / Е.П. Гришина, А.В. Жиров, П.Н. Белкин и др. // Электронная обработка материалов. 2008. № 5. С. 57–62.

7. Белкин П.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Мир, 2005. 156 с.

8. Пат. 0152144 ГДР, МКИ С 23 С 9/12. Способ цементации в анодной электролитной плазме / Реснер Э., Маркс Г., Вихт Х., Сухотин А., Хорошайлов В., Зайцев В.; заявл. 16.07.80; опубл. 18.11.81.

9. Згардан И.М., Ганчар В.И., Дикусар А.И. Аномальное анодное растворение меди в условиях электролитного нагрева // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 4. С. 542–544.

10. Влияние способа ввода азота на электрохимическое и коррозионное поведение и физико-механические свойства модифицированных поверхностей сталей / В.В. Паршутин, В.Г. Ревенко, Е.А. Пасинковский и др. // Электронная обработка материалов. 2004. № 4. С. 14–33.

11. Ганчар В.И., Згардан И.М., Дикусар А.И. Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева // Электронная обработка материалов. 1994. № 4. С. 69–77.

12. Высокотемпературная коррозия малоуглеродистой стали в условиях электроплазменной обработки / В.А. Зайцев, А.М. Сухотин, В.Г. Хорошайлов и др. // Электронная обработка материалов. 1983. № 5. С. 56–58.

13. Беспалова О.В., Бецофен С. Я., Борисов А.М. и др. Исследование термодиффузного азотирования Fe и Ti методами спектрометрии ЯОР протонов и рентгеновского структурного анализа // Поверхность. 2003. № 4. С. 78–84.

14. Дьяков И.Г., Наумов А.Р. К вопросу об электрохимических реакциях при анодном нагреве в водных электролитах на основе хлорида аммония // Электронная обработка материалов. 2006. № 6. С. 4–9.

15. Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии / под ред. И.В. Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 376 с.

16. **Мухачева Т.Л., Дьяков И.Г., Белкин П.Н.** Особенности двухкомпонентного насыщения конструкционных сталей азотом и углеродом при анодном электролитном нагреве // Вопросы материаловедения. 2009. № 2. С. 38–45.

17. Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Кусманов С.А. Влияние концентрации компонентов электролита на параметры цементованного слоя // Быстрозакаленные материалы и покрытия: сб. тр. 7-й Всероссийской с междунар. участием науч.-техн. конф. М.: "МАТИ" – РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2008. С. 50–54. УДК 621.789

M.C. Степанов (Донской государственный технический университет) E-mail: stepanovms@yandex.ru

# Определение параметров диффузии азота при поверхностном упрочнении спеченных железоуглеродистых порошковых материалов

Проведено экспериментальное исследование распределения концентрации азота по толщине диффузионного слоя при низкотемпературном насыщении спеченных порошковых материалов на основе железа. Определены значения эффективных коэффициентов диффузии азота, а также других параметров процесса диффузионного насыщения в зависимости от температуры обработки и химического состава порошковых материалов. Получены соответствующие аналитические зависимости.

**Ключевые слова:** порошковые материалы, химико-термическая обработка, поверхностное упрочнение, диффузия азота.

The experimental research of nitrogen distribution in diffusion strengthened layer at lowtemperature diffusion heat treatment of powder materials have been made. Presented value effective coefficient of nitrogen diffusion and other diffusion parameters at different temperatures and chemical composition of powder materials. Calculated correspond analytical formulaes.

Keywords: powder materials, diffusion heat treatment, surface hardening, nitrogen diffusion process.

Одним из важных методов термического упрочения металлических изделий является *химико-термическая обработка* (ХТО), обеспечивающая существенное повышение их физико-механических характеристик и эксплуатационных свойств. ХТО деталей, изготовленных методом порошковой металлургии, позволяет осуществлять целенаправленное воздействие на структурно-фазовый состав их поверхностного слоя с целью достижения требуемых характеристик.

Для разработки упрочняющих технологий необходимо проведение комплексных исследований различных процессов XTO. Так, в работе [1] представлены результаты исследования формирования структуры и фазового состава спеченных порошковых материалов на основе железа при низкотемпературном диффузионном насыщении азотом и углеродом. Дальнейшее изучение данного процесса XTO предполагает выявление особенностей диффузионных процессов в таких материалах.

**Цель работы** — определение количественных характеристик процесса диффузии азота, протекающего при низкотемпературном диффузионном насыщении спеченных порошковых материалов.

Исследовали образцы из спеченного железа, а также композиций, легированных углеродом (до 0,8 %), пористостью 15 % и средним диаметром пор 10 мкм. Температура процесса составляла 500...650 °C, продолжительность 1 ч. Образцы подвергали ХТО по методике, представленной в работе [1].

Для оценки результатов XTO строили кривые распределения концентрации азота по толщине диффузионного слоя в материалах различного химического состава. Значения концентрации определяли с помощью химического анализа стружки, снимаемой послойно с образцов цилиндрической формы.

Экспериментальные кривые распределения азота при различных температурах для материалов: спеченное железо; Fe-0,4 % C; Fe-0,8 % C представлены на рис. 1.

На основании полученных данных произведен расчет соответствующих эффективных коэффициентов диффузии азота, при этом использовали решение уравнения диффузии Фика для случая, когда коэффициент диффузии не зависит от концентрации, а диффузия происходит в полубесконечное пространство:

$$C(x,\tau) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) \right], \qquad (1)$$

где  $C(x,\tau)$  — концентрация диффундирующего элемента на расстоянии *x* от поверхности металла в момент времени  $\tau$ ;

С<sub>0</sub> – концентрация диффундирующего элемента на поверхности металла;

erf(z) - функция ошибок Гаусса;

*D* – коэффициент диффузии.

Результаты расчетов представлены на рис. 2.

Теоретическая зависимость влияния температуры на коэффициент диффузии имеет вид

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),\tag{2}$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель; Q – энергия активации;



**Рис. 1. Распределение концентрации азота по толщине диффузионного слоя в спеченном железе (***a***), Fe–0,4 % C (***б***) и Fe–0,8 % C:** *1* – 500 °C; *2* – 550 °C; *3* – 600 °C; *4* – 650 °C



Рис. 2. Зависимости эффективного коэффициента диффузии азота от температуры XTO:

1 – спеченное железо; 2 – Fe–0,4 % C; 3 – Fe–0,8 % C

*R* – газовая постоянная;

Т – абсолютная температура.

Проведенная аппроксимация экспонентой позволила рассчитать значения  $D_0$  и Q и определить вид зависимости D(T):

- для спеченного железа

$$D(T) = 1.62 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{6.709 \cdot 10^4}{RT}\right)$$

$$D(T) = 0.89 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{6.481 \cdot 10^4}{RT}\right);$$
  
для Fe-0.8 % C  
 $D(T) = 0.159 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{5.554 \cdot 10^4}{RT}\right).$ 

Анализ полученных зависимостей показывает, что увеличение содержания углерода в спеченных железоуглеродистых материалах приводит к существенному снижению как предэкспоненциального множителя (с  $1,62 \cdot 10^{-6}$  до  $0,159 \cdot 10^{-6}$ ), так и энергии активации (с  $6,709 \cdot 10^4$  до  $5,554 \cdot 10^4$ ) диффузии азота.

Такой вывод полностью соответствует результатам структурных исследований, в частности данным о сдерживающем влиянии цементита эвтектоида на объемную диффузию азота, а также подтверждает достоверность схемы формирования структурно-фазового состава пористых железоуглеродистых материалов [1]. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологических процессов упрочнения порошковых деталей.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Степанов М.С. Диффузионное поверхностное упрочнение спеченных порошковых материалов элементами внедрения // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. № 10. С. 28–32.





## ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

УДК 661.8

В.Н. Скоробогатых, В.Л. Луканин, А.С. Орлов, А.Г. Михайлов, Е.В. Удалова (ОАО НПО "ЦНИИТМАШ", г. Москва) E-mail: luckanin.V@yandex.ru

### Повышение срока службы элементов котельного оборудования, работающего на тепловых электростанциях, подвергающегося повышенному абразивному износу

Разработано покрытие, защищающее элементы оборудования, подвергающиеся абразивному износу пылью высокозольного топлива и продуктами его сгорания. Эксплуатационные испытания абразивостойкого покрытия подтвердили увеличение срока службы оборудования, на которое оно было нанесено.

*Ключевые слова:* котельное оборудование, покрытие, лопатки дымососов, износостойкость, абразивный износ, высокозольный уголь.

The coating which protects the surfaces of pieces of the equipment from abrasive deterioration under the influence of high-ash coal dust and it's the combustion products was developed. **Keywords:** boiler equipment, coating, smoke exhauster blades, endurance, abrasive deterioration, high-ash coal.

Проблема защиты рабочих поверхностей деталей оборудования, подверженного абразивному воздействию угольной пыли и продуктов ее сгорания, особенно на станциях, использующих высокозольные угли, такие как угли Экибастузского месторождения, имеет актуальное значение.

На рис. 1 показаны лопатки дымососов ДОД-31,5 Рефтинской ГРЭС, проработавшие четыре месяца без применения защитного покрытия. Видно, что износ начинается с входной кромки лопатки, причем локализуется в местах, подвергающихся наибольшему абразивному воздействию.





Для подбора состава покрытия, защищающего металл рабочих лопаток, и определения основной антиабразивной компоненты была проведена работа по определению химического состава золы-уноса экибастузских углей, получаемого в результате их сжигания:

Состав золы экибастузских углей..... SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FeO CaO MgO SO<sub>3</sub> прочее % мас..... 53,97 26,36 9,8 3,58 0,82 0,75 4,72

Установлено, что суммарная доля оксидов кремния и алюминия в золо-воздушном потоке доходит до 80,33 %. Наличие этих материалов предопределило применение в качестве наполнителей защитной краски (покрытия) таких материалов, как карбиды бора различного гранулометрического состава, поскольку их микротвердость выше, чем у оксидов кремния и алюминия. Кроме этого, при отработке составов покрытий учитывали и другие показатели: экологичность и экономичность, а также технологические свойства, которые помогли достичь нужных результатов и упростить их применение.

К технологическим свойствам относятся:

— возможность хранения готовой краски (в герметичной упаковке) при температуре не ниже 0 °C без потери качества более 1,5 лет;

 отсутствие склонности к оседанию порошкообразного наполнителя в объеме;

 возможность нанесения краски на защищаемую поверхность любым известным способом: кистью, валиком, напылением, мягкими губками, окунанием и т.п.;

 образование на поверхности краски как после подвяливания, так и после термообработки глянцевой, стекловидной поверхности;

 при использовании краска не имеет ограничений по "живучести";

 краска является экологически безопасным продуктом, изготовленным на основе водорастворимого связующего, пожаро- и взрывобезопасна, не имеет заметного запаха, не несет вреда персоналу.

Важной задачей при создании защитного покрытия являлся выбор связующего и добавок, которые позволяют реализовывать свойства применяемых наполнителей.

Поиск (выбор) проводили для нахождения технологических добавок и их сочетаний (т.е. добавок, имеющих определенные технологические свойства), способных обеспечить реализацию свойств наполнителей. Целенаправленный поиск сочетаний технологических добавок позволил в значительной степени минимизировать состав краски для получения поставленных целей.

В процессе разработки состава краски были проведены эксперименты и:

 – разработаны составы связующего, обладающего наилучшими технологическими и санитарно-гигиеническими свойствами;

 найдено сочетание технологических добавок, обеспечивающее возможность реализации уникальных качеств наполнителей;

 – определены оптимальные составы красок, обеспечивающие высокую адгезию покрытия к защищаемой поверхности;



a)



Рис. 2. Поверхность поперечного шлифа покрытия

 – отработан режим термообработки (нагрев до температур 800...900 °С со скоростью не более 350 °/ч, охлаждение с печью), позволяющий в несколько раз увеличить стойкость краски к абразивному износу;

 – получены покрытия, микротвердость которых после термообработки достигла 60 HRC и выше (микротвердость замеряли твердомером ТЭМП-4);

 проведены замеры микротвердости на поверхности покрытия после проведения термообработки по различным режимам.

Для получения необходимой микротвердости после проведения экспериментов был выбран карбид бора B<sub>4</sub>C (3) ГОСТ 5744–85.

На оборудовании ОАО НПО "ЦНИИТМАШ" были проведены исследования, связанные с изучением структуры, химического и фазового состава износо-



6)

Рис. 3. Микроструктура покрытия в обратнорассеянных электронах с выделенными площадками для определения химического состава (*a*, *б* – разный масштаб одной поверхности)

Содержание элементов, % мас. Область B 0 Ti F Na Al Si Fe 003 \_ \_ \_ \_ \_ \_ 100 \_ 14,45 004 58,35 0,79 16,15 10,26 \_ \_ \_ 005 0,97 99,03 \_ \_ 006 100 \_ \_ \_ 007 66,02 4,30 4,25 24,70 0,74 008 79,60 11,80 1,63 6,97 \_ \_ \_ \_ 011 100 012 \_ \_ 97,67 2.33 \_ \_ 013 18,60 3,82 1,68 6,68 \_ 69,22 \_ Примечание. Общее содержание элементов – 100 % мас.

Химический состав покрытия

стойкого покрытия, нанесенного на поверхность контрольной пластины из стали Ст3.

Исследование осуществляли методами растровой электронной микроскопии (JSM-6060A), рентгеноспектрального микроанализа (JED-2300) и рентгено-

Таблица 2

Параметр	ы спектра	Φα	аза
$I_{\rm oth}$	$d_{ m hkl}$ , Å	B <sub>4</sub> C	α-Fe
11,41	2,8488	+	_
24,46	2,6367	+	_
51,09	2,5664	+	_
100	2,3848	+	_
16,58	2,2368	+	_
36,41	2,0178	_	+
14.05	1,7157	+	_
14,95	1,6198	+	_
17,66	1,4637	+	—
12,5	1,4443	+	+
15,49	1,4019	+	—
14,4	1,3236	+	_
17,66	1,1727	+	+
Обозна рентгенодифра	чения: I <sub>отн</sub> — кционных пико	относительная ов; d <sub>hkl</sub> – межпло	интенсивность оскостные рас-

Данные рентгеноструктурного анализа

структурного фазового анализа (ДРОН-3М, λСиК<sub>α</sub>), которые показали, что покрытие состоит из отдельных частиц (10...50 мкм), равномерно распределенных по всему объему покрытия.

На рис. 2 и 3 приведена поверхность покрытия толщиной порядка 0,3 мм, полученная в обратнорассеянных электронах, в табл. 1 – химический состав покрытия. Анализ химического состава показал, что он представляет собой карбид бора. Указанные частицы находятся в составе матрицы с достаточно сложным химическим составом.

Для выяснения фазового состава покрытия непосредственно с его поверхности были получены рентгеновские дифракционные спектры. В табл. 2 приведены параметры этого спектра. Из анализа спектра следует, что в покрытии выявлена только одна кристаллическая фаза – B<sub>4</sub>C. Остальная часть покрытия представляет собой аморфную матрицу сложного химического состава.

На рис. 4 (см. с. 2 обложки) приведено распределение элементов в покрытии, полученное в рентгеновском характеристическом излучении различных элементов. Анализ этих результатов подтверждает вывод об аморфности матрицы покрытия. Только карбид бора проявляется в виде четко ограниченных частиц.

Полученные экспериментальные результаты позволяют характеризовать исследованное покрытие как равномерно распределенные частицы карбида бора в аморфной матрице сложного химического состава. Он определяется составом связующего и составом веществ, используемых в качестве наполнителя (см. рис. 3, 4). Частицы карбида бора находятся в кристаллическом состоянии, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (см. табл. 2).

стояния.

Кроме того, следует отметить характер границы раздела между подложкой (сталью Ст3) и покрытием. Как следует из анализа рис. 2–4, она не является четко выраженной линией раздела. Граница представляет собой достаточно широкую область с взаимным проникновением материалов подложки и покрытия друг в друга. Этот факт свидетельствует о достаточно хорошей связи между двумя разнородными слоями – адгезии. Из этого следует, что покрытие будет трудно отделить от подложки в результате различного типа механических воздействий.

Исследование износостойкости покрытия производили на установке, разработанной в ОАО НПО "ЦНИИТМАШ". Образцы, имеющие форму одностороннего клина, закрепляли в кольцевом кондукторе и погружали в среду крупнозернистого карбида кремния, в котором происходило вращение образцов с расчетной линейной скоростью 14,0...15,0 м/с.

Для проведения испытаний были изготовлены четыре образца из стали 65Г, которая при закалке имеет твердость 60 HRC:

- № 1 и № 2 - с покрытием и термообработаны;

 № 3 – без покрытия и термообработан по аналогии с образцами № 1 и 2;

– № 4 – без покрытия, закален для получения твердости 60 HRC.

После испытания на износостойкость в течение 2 ч получили следующие результаты на испытываемых образцах:

№ образца	1	2	3	4
Потеря массы, %	0,026	0,032	0,057	0,059

Установлено, что потеря массы на образцах с нанесенным покрытием в 2 раза меньше, чем на контрольных, и как следствие, износостойкость выше также в 2 раза.

Промышленное опробование разработанного антиабразивного покрытия проводили на лопатках дымососов ДОД-31,5 филиала Рефтинская ГРЭС ОАО "Энел ОГК-5", пос. Рефтинский Свердловской обл.

Покрытие наносили на рабочую поверхность лопатки дымососа (в сборе на роторе) и отверждали при температуре окружающей среды 15...17 °С. После отверждения образовывалось твердое покрытие, имеющее глянцевую, стекловидную поверхность. Микротвердость покрытия, замеренная твердомером ТЭМП-4, составила 25,0 HRC. В условиях абразивного воздействия золой-уноса экибастузских углей такая твердость оказалась недостаточной и через шесть месяцев работы краска частично была снесена золовой пылью, хотя износ был меньше, чем на поверхностях без применения защиты.

Для достижения максимального результата по продлению ресурса работы оборудования, подверженного абразивному износу золой, были разработаны и опро-



Рис. 5. Покрашенные лопатки дымососа ДОД-31,5 после восьми месяцев работы

бованы на дымососах ДОД-31,5 Рефтинской ГРЭС составы покрытий, которые после термообработки (t = 800...900 °C) приобретают микротвердость до 60 HRC.

На рис. 5 показаны лопатки дымососа с нанесенным защитным покрытием после восьми месяцев работы.

Технические возможности разработанного покрытия позволяют применять его для защиты изнашиваемых поверхностей оборудования, подвергаемого абразивному износу, используемого в других отраслях, таких как строительная, цементная, горно-добывающяя, металлургическая, литейная и т.д.

В настоящее время продолжаются работы по изучению свойств полученного покрытия: адгезии, износостойкости, стойкости при цикличной смене температур эксплуатации и т.д.

#### Выводы

1. Применение защитного покрытия увеличивает ресурс оборудования более чем в 2 раза.

2. В ОАО НПО "ЦНИИТМАШ" разработаны составы покрытия, технология его изготовления и нанесения применительно к условиям, существующим на станции, при этом определено, что краски (покрытия) обладают твердостью на поверхности изделия до 60 HRC, образуют ровную (глянцевую) поверхность с достаточной адгезией к материалу подложки и обеспечивают эффективную защиту поверхностей от абразивного износа.

3. Проведены исследования, иллюстрирующие процессы формирования защитных свойств полученного покрытия.

4. На оборудовании филиала Рефтинской ГРЭС ОАО "Энел ОГК-5" произведено промышленное опробование абразивостойкого покрытия, показавшего положительные результаты продления срока работы лопаток дымососов.



# обработка комбинированными Методами

УДК 669.14:621.785.6:620.178:620.179.14

А.В. Макаров, И.Ю. Малыгина, Р.А. Саврай (Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург), Л.Г. Коршунов, Л.Х. Коган, И.Л. Солодова (Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург) E-mail: makarov@imach.uran.ru

### Влияние упрочняющей фрикционной обработки и последующего отпуска на структуру, твердость и вихретоковые характеристики закаленных конструкционных сталей\*

Исследовано влияние фрикционной обработки твердосплавным индентором на микротвердость и сопротивление термическому разупрочнению при отпуске в интервале температур 100...600 °C закаленных среднеуглеродистых конструкционных сталей 35 и 50. Изучены возможности электромагнитного вихретокового метода для оценки структурного состояния упрочненных слоев на поверхности закаленных конструкционных сталей, подвергнутых пластическому деформированию скользящим индентором и последующей термической обработке.

**Ключевые слова:** среднеуглеродистые конструкционные стали, фрикционная обработка, нанокристаллические структуры, теплостойкость, показания вихретокового прибора.

Effect of friction treatment with hard alloy indenter on microhardness and heat-resistance at temperature 100...600 °C for hardened structural steels 35 and 50 has been investigated. The increase reasons of heat-resistance of steel surface after friction deformation have been studied with x-ray and electron microscopy methods. The influence of these kind of treatments on eddy current characteristics has been determined and eddy current checking features for surface layers structure evaluation after friction treatment and further heat treatment has been studied.

*Keywords:* medium-carbon structural steels, friction treatment, nanocrystalline structures, heat-resistance, eddy current data.

#### Введение

Фрикционная обработка в условиях трения скольжения, исключающих заметный нагрев поверхности трения, является способом поверхностного пластического деформирования, обеспечивающим эффективный рост прочностных и трибологических свойств сталей [1–3]. Фрикционная обработка может рассматриваться в качестве перспективного и относительно простого способа создания функциональных нанокристаллических слоев на поверхности высокопрочных и труднодеформируемых высокоуглеродистых, цементированных и быстрорежущих сталей, подвергнутых как объемной, так и поверхностной термической (например, лазерной) обработкам [3–5]. Предложен способ поверхностного упрочнения стальных изделий [6], включающий комбинированную обработку (объемная или лазерная закалка с дополнительным деформированием в условиях трения скольжения при температуре поверхностного слоя в интервале от -196 до 100 °C и возможным последующим отпуском) и основанный на создании в поверхностном слое нанокристаллической мартенситной структуры, претерпевшей деформационное динамическое старение.

Изделия после фрикционной обработки могут подвергаться нагреву при проведении последующих технологических операций (отпуск, сварка, шлифование) и в условиях эксплуатации. Поэтому важной с практической точки зрения является задача создания неразрушающих методов контроля качества упрочняющей фрикционной обработки стальных изделий, а также прогнозирования их работоспособности в различных условиях термического воздействия.

<sup>\*</sup> Работа выполнена при частичной поддержке проекта № 09-Т-1-1002 по программе ОЭММПУ РАН № 13, междисциплинарного проекта № 09-М-12–2002 ИМАШ УрО РАН и ИФМ УрО РАН, гранта РФФИ 07-08-00279\_а.

С использованием метода эффекта Баркгаузена возможен контроль поверхностных слоев после обкатывания, дробеструйной обработки и алмазного выглаживания [7, 8], виброударного и ротационного упрочнения [9].

В работах [10, 11] рассмотрены особенности электромагнитного контроля термоупрочненной высокоуглеродистой и отожженной низкоуглеродистой сталей, подвергнутых фрикционной обработке и последующему отпуску или циклическому нагружению. Обращается внимание на сложность магнитного контроля сталей с исходной мартенситной структурой, подвергнутых поверхностному пластическому деформированию [7, 8], поскольку процессы, происходящие при деформации мартенсита (изменение напряженного состояния поверхностного слоя, рост плотности дислокаций, деформационный распад мартенсита), оказывают неоднозначное влияние на информативные параметры контроля.

Цель работы — изучение влияния упрочняющей поверхностной фрикционной обработки и последующего отпуска на структуру, химический состав, твердость и вихретоковые характеристики закаленных среднеуглеродистых конструкционных сталей 35 и 50.

#### Методика проведения исследований

Материалом исследования служили промышленные углеродистые стали 35 (0,38 % C) и 50 (0,51 % C), закаленные в водном растворе NaCl от температуры 950 °C. Боковые стороны образцов размером  $5 \times 7 \times 20$  мм нагружали при возвратно-поступательном движении полусферического (диаметром 5 мм) индентора из сплава BK8 в безокислительной среде газообразного азота при нормальной нагрузке 980 H и средней скорости скольжения 0,017 или 0,026 м/с (рис. 1).

Применение в качестве среды обработки газообразного азота предотвращает активное насыщение кислородом и охрупчивание поверхностного нанокристаллического слоя [12], обеспечивая накопление максимальных степеней пластической деформации в возможно более толстом поверхностном слое. Косвенным подтверждением обоснованности проведения фрикционной обработки в безокислительной среде является тот факт, что современная технология наноструктурирования поверхностных слоев материалов методом SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) предусматривает длительную (40...60 мин) ультразвуковую ударную обработку шариками в безокислительной среде (вакууме), несмотря на существенное усложнение и удорожание технологии необходимостью создания вакуума, предотвращающего охрупчивание поверхностного слоя [13].



Рис. 1. Схема фрикционной обработки сферическим твердосплавным индентором в безокислительной среде газообразного азота

Для определения микротвердости на электрополированной поверхности формировали дорожки длиной 10 мм в результате 1000 двойных ходов индентора. Для рентгеновских и вихретоковых исследований упрочняли поверхности размером 7×15 мм в режиме 5-кратного сканирования индентором с поперечным смещением 0,1 мм за двойной ход. Отпуск образцов проводили в вакууме при температурах 100...600 °C (выдержка 1 ч).

Рентгенографическое исследование выполняли с использованием  $FeK_{\alpha}$ -излучения, что позволяло анализировать слой толщиной ~ 5 мкм. Микротвердость определяли при нагрузках на индентор 0,49 и 1,96 H как среднее арифметическое по результатам 10...20 измерений, выполненных на микротвердомере Leica VMHT (скорость нагружения пирамидкой Виккерса 40 мкм/с, выдержка под нагрузкой 15 с). Погрешность измерения микротвердости оценивали по среднеквадратичному отклонению.

Электронно-микроскопическое исследование осуществляли с использованием микроскопа JEM-200CX методом тонких фольг на просвет с применением одностороннего механического и электролитического утонения заготовок. Поверхности образцов, подвергнутых фрикционной обработке, и химический состав поверхностных слоев изучали с применением сканирующего электронного микроскопа VEGA II XMU и волнодисперсионного анализатора INCA Wave 700. Измерения электромагнитных параметров выполняли на лабораторном макете вихретокового прибора с использованием дифференциально включенного накладного трансформаторного преобразователя с плоской торцевой поверхностью и ферритовым сердечником броневого типа на частотах f = 2,4; 36; 72 и 100 кГц [14].

Расчетную глубину проникновения электромагнитного поля в образцы закаленных сталей (при ослаблении поля в е раз) оценивали по формуле

$$\delta = 503 \sqrt{\rho/\mu_{\rm H} f}$$

где  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление;  $\mu_{\rm H}$  — начальная магнитная проницаемость; f — частота возбуждения электромагнитного поля вихретокового преобразователя.

#### Результаты исследований и их обсуждение

После фрикционного нагружения твердосплавным индентором образцы закаленных среднеуглеродистых сталей имеют поверхность, типичную для полидеформационного изнашивания, — с выглаженными участками и следами пластического оттеснения материала в виде продольных впадин и выступов (рис. 2, *a*).

На поверхности трения присутствуют отдельные частицы твердого сплава размером не более 2 мкм (см. рис. 2, *a*, стрелка *l*) с повышенным содержанием кобальта, вольфрама и углерода (рис. 2,  $\delta$ - $\epsilon$ ), что свидетельствует о переносе на поверхность стали в процессе фрикционного нагружения небольшого количества материала индентора (твердого сплава BK8). На основной же площади поверхности, свободной от частиц (см. рис. 2, *a*, стрелка 2), изменения химического состава стали не обнаружено (рис. 2, *d*). Следовательно, уровень прочностных свойств поверхности трения не связан с изменением ее химического состава при фрикционной обработке, а именно с переносом материала контртела на поверхность образца.

Электронно-микроскопическое исследование показывает, что в тонком (1...5 мкм) поверхностном слое закаленной стали 35 в результате фрикционного воздействия формируется ультрадисперсная структура  $\alpha$ -мартенсита, состоящая из сильно разориентированных отдельных кристаллов (фрагментов) размерами 5...100 нм (рис. 3, *a*, *б*), о чем свидетельствует микроэлектронограмма, имеющая форму сплошных колец Дебая. Таким образом, рассматриваемые структуры можно отнести к нанокристаллическим.

Пластическая деформация данных структур при трении осуществляется преимущественно ротационным механизмом — посредством разворотов фрагмен-



Рис. 2. Внешний вид (*a*) поверхности стали 50 после фрикционной обработки индентором из сплава ВК8, волнодисперсионные ( $\delta$ -*г*), спектры W, Со и C при анализе на частице, указанной стрелкой 1 и волнодисперсионный *g* спектр W при анализе на участке, указанном стрелкой 2



Рис. 3. Структура поверхностного слоя закаленной стали 35 на расстоянии 1...5 мкм  $(a, \delta)$  и 5...10 мкм (e, z) от поверхности после фрикционного нагружения твердосплавным индентором и последующего отпуска при 350 °C  $(\partial, e)$   $(a, e, \partial - светлопольные изображения и дифракции; <math>\delta, z, e$  – темнопольные изображения в рефлексе (110) $\alpha$ )

тов вокруг оси, перпендикулярной направлению скольжения и параллельной поверхности трения [15]. На расстоянии более 5 мкм от поверхности трения в закаленной стали 35 образуется сильно деформированный ультрадисперсный текстурованный слой (рис. 3, e, z), который характеризуется наличием ярко выраженных текстурных рефлексов на микро-электронограмме.

Под действием трения твердость поверхности закаленных сталей существенно возрастает: от 6,0 до 9,8 ГПа – у стали 35 и от 7,8 до 11,6 ГПа – у стали 50. Максимальный уровень микротвердости достигается в тонком поверхностном слое (3...5 мкм для стали 35 и 8...10 мкм для стали 50). Уже на глубине 10 мкм в стали 35 после деформирования трением наблюдается резкое падение микротвердости до 7,0 ГПа, при этом общая толщина упрочненного слоя составляет ~ 120 мкм (рис. 4, а). Подобный резкий характер снижения микротвердости по глубине упрочненного фрикционной обработкой поверхностного слоя наблюдается у низкоотпущенной (при 200 °С) высокоуглеродистой стали [3, 10] и отожженной низкоуглеродистой стали [2] при общей толщине упрочненного слоя менее 100 мкм.



Рис. 4. Изменение микротвердости H при нагрузке 0,49 H по глубине h поверхностного слоя закаленных сталей 35 (a) и 50 ( $\delta$ ), подвергнутых фрикционной обработке твердосплавным индентором:

*1* – после фрикционной обработки; *2* – исходное закаленное состояние

Распределение микротвердости в поверхностном слое закаленной стали 50 отличается от характера фрикционного упрочнения, установленного для закаленной стали 35. Интенсивное уменьшение микротвердости до 10,2 ГПа у стали 50 наблюдается на глубине ~ 30 мкм, а дальнейшее снижение микротвердости до 7,8 ГПа происходит более плавно (рис. 4,  $\delta$ ). При этом общая толщина упрочненного слоя достигает ~ 200 мкм.

Подобный плавный характер изменения твердости в слое еще большей толщины (~ 250 мкм) отмечен у закаленной неотпущенной стали У8, подвергнутой аналогичному режиму нагружения скользящим индентором [3, 10]. Рост глубины деформационного упрочнения и более плавный характер снижения твердости в поверхностном слое закаленных сталей при увеличении содержания углерода обусловлен развитием в тетрагональном мартенсите процессов деформационного динамического старения, которые в высокоуглеродистом мартенсите активно протекают даже при небольших степенях пластической деформации.

В закаленной стали 35 вследствие меньшего содержания углерода деформационное динамическое старение мартенсита оказывает менее эффективное влияние на упрочнение при трении, что выражается в меньшей величине ее максимального упрочнения и в более резком снижении микротвердости по глубине поверхностного слоя стали 35 в сравнении со сталью 50 (см. рис. 4).

Измерения микротвердости сталей 35 и 50 после отпуска при температурах 100...600 °С показывают (рис. 5, a, e), что фрикционная упрочняющая обработка обеспечивает существенное повышение их сопротивления термическому разупрочнению. В частности, упрочненная трением конструкционная сталь 35 сохраняет микротвердость поверхности на уровне 6 ГПа, характерном для закаленного неотпущенного состояния, после нагрева до 450 °C (см. рис. 5, *a*). У стали 50 микротвердость деформированной поверхности превышает 8 ГПа при нагреве до 400 °C (см. рис. 5, *в*).

Отмеченный рост теплостойкости простых углеродистых сталей в результате фрикционной обработки до уровня теплостойкости высоколегированных полутеплостойких сталей связан в значительной степени с сохранением до температур нагрева не менее  $350 \,^{\circ}$ С повышенной дисперсности металлической матрицы — после указанного отпуска средний размер кристаллитов не превышает 100 нм, хотя и наблюдается их заметный рост (см. рис. 3, *д*, *е*). Это обусловлено высокой термической устойчивостью границ нанозерен.

Фактическая плотность дислокаций в границах нанокристаллов может составлять ~  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, что способствует усилению взаимодействия дислокаций с атомами углерода и, как следствие, увеличению "угле-



Рис. 5. Влияние температуры отпуска на микротвердость H, измеренную при нагрузках 0,49 ( $\bullet$ ) и 1,96 ( $\bigcirc$ ) H(a, s), интегральную ширину B и угол 2 $\Theta$  положения максимума рентгеновской линии (110) $\alpha$  ( $\delta$ , c) для сталей 35 (a,  $\delta$ ) и 50 (s, c): 1 -закалка от 950 °C; 2 -закалка + фрикционная обработка

родной емкости" сегрегаций до 0,5 и более % мас. [16]. Большая энергия взаимодействия дислокаций с сегрегациями из атомов углерода обусловливает эффективное закрепление дислокаций и является основной причиной повышенной прочности и теплостойкости деформированных трением поверхностных слоев.

Содержащая меньшее количество углерода сталь 35, подвергнутая фрикционному воздействию, характеризуется, очевидно, более низкой степенью заполнения дислокационных атмосфер атомами углерода, чем сталь 50. Поэтому нанокристаллические структуры на поверхности деформированной трением закаленной стали 35 обладают меньшей прочностью (см. рис. 5, *a*, *в*). Однако при этом менее пересыщенные углеродом сегрегации в стали 35 являются более стабильными и устойчивыми к термическому распаду, что обусловливает отмеченный для стали 35 наибольший эффект повышения теплостойкости при фрикционной обработке в сравнении со сталями 50 (см. рис. 5, *a*, *в*), У8 и У13 [1].

Представленные на рис. 5,  $\delta$ , e результаты рентгеновского исследования показывают, что фрикционная обработка приводит к торможению процессов возврата в  $\alpha$ -фазе сталей 35 и 50 при нагреве до 400 °C. Действительно, до указанной температуры отпуска у деформированных трением сталей сохраняются повышенные значения ширины рентгеновской линии (110) $\alpha$  и, следовательно, более высокая дефектность в сравнении с недеформированным состоянием.

Повышенная теплостойкость упрочненных сталей обусловлена также задержкой формирования и роста карбидных частиц при отпуске деформированных трением сталей, поскольку энергия взаимодействия атомов углерода с дислокациями в деформационно-состаренном нанокристаллическом мартенсите превышает энергию взаимодействия атомов углерода с атомами железа в  $\varepsilon$ -карбиде (0,27 эВ) и в цементите (0,46 эВ) [17]. На дифрактограмме деформированной стали 35 после отпуска при 350 °С присутствуют слабые рефлексы (см. рис. 3,  $\partial$ ), принадлежащие карбидной фазе Fe<sub>3</sub>C, значительно более дисперсной, чем в закаленной стали, отпущенной при данной температуре.

Рисунок 6 характеризует влияние фрикционной упрочняющей обработки и последующих отпусков на электромагнитные характеристики поверхностных слоев закаленных сталей 35 и 50 при вихретоковых измерениях с использованием различных частот возбуждения электромагнитного поля. Видно, что фрикционная обработка оказывает значительное влияние на уровень показаний вихретокового прибора.

Известно, что сигналы накладных вихретоковых преобразователей α пропорциональны обобщенному вихретоковому параметру β<sub>u</sub> [18], который при одина-



Рис. 6. Влияние температуры отпуска  $T_{\text{отп}}$  на показания вихретокового прибора  $\alpha$  при измерении на различных частотах возбуждения электромагнитного поля f сталей 35 (a) и 50 ( $\delta$ ) ( $\delta$  – расчетная глубина проникновения электромагнитного поля в образцы (при ослаблении поля в е раз)):

1 – закалка; 2 – закалка + фрикционная обработка

ковых условиях измерений в слабых полях возбуждения, соответствующих области Релея, определяется значениями начальной магнитной проницаемости  $\mu_{\rm H}$ и удельного электрического сопротивления  $\rho(\alpha ~ \beta_{\mu} ~ \sqrt{1/\mu_{\rm H}} \rho)$ . Для сталей характер изменения показаний вихретокового прибора в большей степени определяется изменениями начальной магнитной проницаемости, чем удельного электрического сопротивления [11, 19].

Деформация, как правило, приводит к уменьшению магнитной проницаемости сталей с ферритно-перлитными структурами. В частности, фрикционная обработка отожженной низкоуглеродистой стали вызывала значительное снижение μ<sub>н</sub> и соответствующий рост показаний вихретокового прибора α [11].

Из рис. 6 следует, что в результате фрикционной обработки закаленных сталей 35 и 50 происходит, напротив, снижение значений  $\alpha$ . Аналогичное поведение показаний вихретокового прибора  $\alpha$  зафиксиро-

вано ранее для закаленной, а также закаленной и отпущенной при 200 °C стали У8, подвергнутой фрикционной обработке твердосплавным индентором [10].

Наблюдаемое на рис. 6 снижение показаний вихретокового прибора  $\alpha$  при фрикционной обработке закаленных сталей 35 и 50 можно объяснить ростом начальной магнитной проницаемости  $\mu_{\rm H}$  вследствие уменьшения тетрагональности мартенсита в результате развития в нем при трении процессов деформационного динамического старения, а также релаксации локальных пиковых микронапряжений (снижения пиковых значений градиентов напряжений) и выравнивания структурной неоднородности мартенсита при пластическом деформировании [20].

Эти факторы приводят к увеличению подвижности доменных границ в объемах, в которых прошли указанные выше процессы, и соответствующему росту магнитной проницаемости тонкого поверхностного слоя мартенситной стали. Подобным образом распад мартенсита и снижение внутренних напряжений при низкотемпературном отпуске обусловливают рост начальной магнитной проницаемости закаленных сталей и соответствующее падение показаний вихретокового прибора (см. рис. 6, кривые *1*).

В результате фрикционной обработки у закаленной стали 50 электромагнитные характеристики изменяются в значительно большей степени (см. рис. 6,  $\delta$ ), чем у закаленной стали 35 (см. рис. 6, a). Это, очевидно, обусловлено большей глубиной упрочнения в случае деформационной обработки закаленной стали 50 (см. рис. 4), в которой из-за повышенного содержания углерода процессы деформационного динамического старения мартенсита оказывают более эффективное положительное влияние на упрочнение поверхностного слоя.

Данные рис. 6 показывают, что с ростом частоты возбуждения электромагнитного поля f и, соответственно, с уменьшением глубины его проникновения δ возрастает разница в значениях показаний вихретокового прибора  $\Delta \alpha$ , измеренных на недеформированных и упрочненных трением образцах обеих исследуемых сталей. Это свидетельствует о существенной разнице в электромагнитных свойствах упрочненного фрикционной обработкой поверхностного слоя и недеформированной основы.

По мере увеличения частоты возбуждения электромагнитного поля f разница в значениях  $\Delta \alpha$  при измерениях исходного и упрочненного образцов возрастает. Максимальных значений  $\Delta \alpha$  достигает при частоте возбуждения электромагнитного поля f = 100 кГц, когда толщина анализируемого вихретоковым методом поверхностного слоя составляет ~ 90 и 110 мкм соответственно для сталей 35 и 50. Для стали 35, у которой глубина эффективного деформационного упрочнения менее 10 мкм (см. рис. 4, *a*), разница  $\Delta \alpha$  практически не наблюдается уже при частоте 36 кГц (см. рис. 6, *a*), когда расчетная глубина проникновения электромагнитного поля δ составляет ~ 150 мкм.

Для стали 50 со значительно большей глубиной эффективного деформационного упрочнения (см. рис. 4,  $\delta$ ) даже на частоте 2,4 кГц ( $\delta \sim 700$  мкм) еще отмечается некоторая разница в показаниях вихретокового прибора ( $\Delta \alpha \sim 10...15$  делений) (см. рис. 6,  $\delta$ ). Для закаленной и обработанной холодом стали У8 на частоте 2,4 кГц  $\Delta \alpha$  составляет 40 делений [10].

Указанные данные позволяют качественно судить об относительной толщине упрочненного фрикционной обработкой слоя в закаленных сталях: эта толщина имеет наибольшее значение для стали У8 и наименьшее — для стали 35, что подтверждают исследования микротвердости.

На основе анализа данных, представленных на рис. 6, можно заключить, что фрикционная обработка оказывает влияние не только на абсолютные значения, но и на характер изменения показаний вихретокового прибора  $\alpha$  при отпуске закаленных сталей 35 и 50 в интервале температур 100...600 °C. В частности, у сталей, подвергнутых фрикционной обработке, наблюдаемое при низкотемпературном отпуске снижение показаний  $\alpha$ , обусловленное ростом начальной магнитной проницаемости материала, достигает минимальных уровней при меньшей температуре (200 °C) (см. рис. 6, кривые 2), чем у закаленных недеформированных сталей (см. рис. 6, кривые 1).

При дальнейшем увеличении температуры нагрева у деформированных трением сталей рост значений  $\alpha$ , связанный с одновременным снижением начальной магнитной проницаемости и удельного электросопротивления, начинается при меньшей температуре отпуска (250 °C), чем у недеформированных сталей (300...350 °C). Максимальные значения  $\alpha$ , достигаемые у деформированных сталей после нагрева до 500 °C (см. рис. 6, кривые 2), несколько превышают соответствующие характеристики закаленных и отпущенных при 500...550 °C сталей 35 и 50 (см. рис. 6, кривые 1).

Отмеченные отличия в характере изменения и абсолютных значениях показаний вихретокового прибора обусловлены сложным влиянием на электромагнитные характеристики эволюции структуры сильно деформированной стали при отпуске (сохранение повышенной дисперсности, подавление выделения  $\varepsilon$ -карбида, торможение процессов возврата, формирования и роста цементитных частиц). Наблюдаемое в интервале температур 500(550)...600 °C заметное снижение уровней показаний вихретокового прибора  $\alpha$  как закаленных, так и обработанных индентором сталей обусловлено развитием процессов рекристаллизации [1], приводящих к росту магнитной проницаемости обоих рассматриваемых структурных состояний среднеуглеродистых сталей.

#### Заключение

Интенсивное деформационное упрочнение закаленных среднеуглеродистых сталей 35 и 50 при фрикционной обработке скользящим твердосплавным индентором обусловлено развитием в мартенсите процессов деформационного динамического старения, формированием в тонком (~ 10 мкм) поверхностном слое нанокристаллических и ультрадисперсных структур и не связано с переносом на поверхность стали отдельных частиц материала индентора.

Сталь 50 характеризуется большей глубиной фрикционного упрочнения ( $h \sim 200$  мкм) и более плавным характером снижения микротвердости в поверхностном слое в сравнении со сталью 35 ( $h \sim 120$  мкм), поскольку в стали 50 из-за повышенного содержания углерода процессы деформационного динамического старения мартенсита активизированы и оказывают более эффективное положительное влияние на упрочнение поверхностного слоя даже при небольших степенях пластической деформации.

Фрикционная обработка закаленных среднеуглеродистых сталей приводит к снижению показаний вихретокового прибора, что связано с деформационным распадом под действием трения тетрагонального мартенсита и релаксацией локальных пиковых напряжений при пластическом деформировании. У стали 50 с большей глубиной деформационного упрочнения отмечено более значительное изменение вихретоковых характеристик при фрикционной обработке, чем у стали 35.

Рост частоты возбуждения электромагнитного поля и, соответственно, уменьшение глубины его проникновения в металл вызывает увеличение разницы в показаниях вихретокового прибора, измеренных на недеформированных и упрочненных трением образцах закаленных конструкционных сталей. Это свидетельствует о возможности оценки вихретоковым методом глубины упрочненного слоя и, соответственно, качества фрикционной обработки.

Фрикционная обработка, обеспечивающая значительный рост сопротивления закаленных сталей 35 и 50 термическому разупрочнению, оказывает существенное влияние на абсолютные значения и характер изменения показаний вихретокового прибора при отпуске в интервале температур 100...600 °С. Полученные результаты указывают на перспективность оценки электромагнитным вихретоковым методом структурного состояния закаленных среднеуглеродистых сталей, подвергнутых фрикционной упрочняющей обработке и последующему термическому воздействию.

Электронно-микроскопическое исследование методом тонких фольг на просвет выполнено в отделе электронной микроскопии ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" ИФМ УрО РАН.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Макаров А.В., Коршунов Л.Г. и др. Повышение теплостойкости и износостойкости закаленных углеродистых сталей фрикционной упрочняющей обработкой // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 3. С. 57–62.

2. Makarov A.V., Savrai R.A., Pozdejeva N.A. et al. Effect of hardening friction treatment with hard-alloy indenter on microstructure, mechanical properties, and deformation and fracture features of constructional steel under static and cyclic tension // Surface and Coatings Technology. 2010. V. 205. Is. 3. P. 841–852.

3. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Выходец В.Б. и др. Влияние упрочняющей фрикционной обработки на химический состав, структуру и трибологические свойства высокоуглеродистой стали // Физика металлов и металловедение. 2010. Т. 110. № 5. С. 530–544.

4. Макаров А.В., Коршунов Л.Г. Прочность и износостойкость нанокристаллических структур поверхностей трения сталей с мартенситной основой // Известия вузов. Физика. 2004. № 8. С. 65–80.

5. Макаров А.В., Коршунов Л.Г. Повышение твердости и износостойкости закаленных лазером стальных поверхностей с помощью фрикционной обработки // Трение и износ. 2003. Т. 24. № 3. С. 301–306.

6. Пат. 2 194 773 РФ. Способ обработки стальных изделий / Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Осинцева А.Л. Опубл. в БИМП. 2002. № 35.

7. Ломаев Г.В., Малышев В.С., Деттярев А.П. Обзор применений эффекта Баркгаузена в неразрушающем контроле // Дефектоскопия. 1984. № 3. С. 54–70.

8. Филинов В.В., Соколик А.И., Шатерников В.Е. Влияние поверхностного пластического деформирования стальных изделий на параметры эффекта Баркгаузена // Дефектоскопия. 1986. № 6. С. 37–40.

9. Венгринович В.Л, Бусько В.Н. Особенности контроля методом эффекта Баркгаузена параметров поверхностных слоев, упрочненных поверхностной пластической деформацией // Дефектоскопия. 1988. № 10. С. 56–61.

10. **Оценка** качества упрочняющей фрикционной обработки и последующего отпуска эвтектоидной стали вихретоковым методом / А.В. Макаров, Э.С. Горкунов, Л.Х. Коган, И.Ю. Малыгина // Дефектоскопия. 2009. № 2. С. 78–91.

11. Макаров А.В., Саврай Р.А., Горкунов Э.С. и др. Влияние упрочняющей фрикционной обработки на особенности магнитного и вихретокового контроля отожженной конструкционной стали, подвергнутой циклическому нагружению // Дефектоскопия. 2008. № 7. С. 74–92.

12. Korshunov L.G., Makarov A.V., Chernenko N.L. Ultrafine structures formed upon friction and their effect on the tribological properties of steels // The Physics of Metals and Metallography. 2000. V. 90. Suppl. 1. P. S48–S58.

13. Lu K., Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment // Materials Science and Engineering: A. 2004. V. 375–377. P. 38–45.

14. Макаров А.В., Горкунов Э.С., Коган Л.Х. и др. Особенности электромагнитных методов контроля износостойкости среднеуглеродистой конструкционной стали, подвергнутой лазерной или объемной закалке и отпуску // Дефектоскопия. 2006. № 7. С. 28–39.

15. **Heilmann P., Clark W.A., Rigney D.A.** Orientation determination of subsurface cells generated by sliding // Acta Metallurgica. 1983. V. 31. N 8. P. 1293–1305.

16. Hirth I.P., Rigney D.A. The application of dislocation concepts in friction and wear, in "Dislocations in Solids". North-Holland, 1983. V. 6. Ch. 25. P. 3–54.

17. Гаврилюк В.Г. Распределение углерода в стали. Киев: Наукова думка, 1987. 208 с.

18. Дякин В.В., Сандовский В.А. Теория и расчет накладных вихретоковых преобразователей. М.: Наука, 1981. 136 с.

19. Коган Л.Х., Ничипурук А.П., Гаврилова Л.Д. Влияние содержания углерода на магнитные, электрические свойства термообработанных углеродистых сталей и возможности контроля качества отпуска изделий из них вихретоковым методом // Дефектоскопия. 2006. № 9. С. 72–90.

20. Васильева А.Г. Деформационное упрочнение закаленных конструкционных сталей. М.: Машиностроение, 1981. 231 с.

УДК 621.9.048.4

#### А.И. Михайлюк, Р.П. Житару, А.Е. Гитлевич (Институт прикладной физики АН РМ, г. Кишинев) E-mail: raisa@phys.asm.md

# Возможности улучшения пластических свойств деформируемых поверхностей с помощью электроискровой обработки

Проведен анализ структурного состояния поверхностных слоев металлов после электроискровой обработки и последующего поверхностно-пластического деформирования. Определены структурные уровни и их масштаб, который находится в пределах 17...20 нм. Установлено, что плотность линейных дефектов после электроискровой и комбинированной обработки практически равна, так как основу механизма пластической деформации электроискровых покрытий составляют коллективные движения дислокаций (ротационные процессы).

**Ключевые слова:** электроискровая обработка, структура, пластическая деформация, дислокации, ротационные моды, зернограничное проскальзывание, упрочнение, износ.

It has been fulfilled the structure state analysis of the metal surface layers after their electric-spark treatment and following treatment by surface plastic deformation. The structure levels and its scales which fall in the region 17...20 nm have been determined. The linear defect density after electrospark treatment and after combined treatment are practically the same was established. The last one allowed to suggest that the dislocation cooperative motion, rotation processes are a base of plastic deformation mechanism of the metal electric-spark coatings.

**Keywords:** electrospark treatment, plastic deformation, dislocation, rotation mode, strengthening, rotation motion of fragments.

#### Введение

Перспективным направлением увеличения несущей способности поверхностей, деформируемых трением, является повышение релаксационной стойкости их дислокационных структур [1].

Метод электроискрового легирования (ЭИЛ), созданный академиком Б.Р. Лазаренко, вполне соответствует этим целям, благодаря возможности модифицирования субструктуры поверхностных слоев в широких пределах. Это обусловлено скоротечностью импульсных электрических разрядов между электродом и деталью ( $t \sim 10^{-4}...10^{-5}$  с), в результате которых образующийся микрорасплав охлаждается с огромной скоростью (~  $10^4$  град/с) [2].

Такой характер процесса ведет к мощной термопластической деформации сформированного покрытия, при которой плотность линейных дефектов достигает 10<sup>15</sup>...10<sup>16</sup> м<sup>-2</sup> [3]. При такой плотности дислокаций и температурно-временной специфике пластической деформации в процессе ЭИЛ создаются условия для протекания процессов полигонизации дислокаций и формирования трехмерной ячеистой субструктуры.

Однако взаимосвязь между этими параметрами субструктуры поверхностного слоя и его пластичными и прочностными свойствами, влияющими на износостойкость при трении, пока не установлена.

Цель работы — уточнение формирующейся при ЭИЛ субструктуры поверхностных слоев, выяснение

механизма их пластической деформации и взаимосвязи параметров субструктуры с износостойкостью.

#### Методика проведения исследований

В качестве исходного материала использовали образцы из стали 45, 40Х и титанового сплава ВТ1-0. ЭИЛ осуществляли на установке "Элитрон-22" (производство опытного завода Института прикладной физики АН РМ) при рабочем токе 2А. В качестве электродов использовали сталь 45 и сплав ВТ1-0. ЭИЛ образцов из титанового сплава проводили в среде аргона.

Поверхностно-пластическое деформирование (ППД) осуществляли с помощью обкатывающего устройства при нагрузках 400...1200 Н. Параметры шероховатости поверхности до и после обкатывания определяли на профилографе мод. 252. Микротвердость измеряли с помощью микротвердометра ПМТ-3, в качестве индентора использовали пирамиду Виккерса с нагрузкой на индентор 1,0 Н.

Исследования размеров субструктуры и ее вида осуществляли методом рентгеноструктурного анализа и с помощью электронной микроскопии на просвет методом приготовления тонких фольг.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2. О дефектности поверхностных слоев судили по изменению физического уширения β в покрытиях на сталях 45 и 40Х по линии (211)α-железа и на сплаве ВТ1-0 по линии (10.3)α-титана. При этом физическое уширение определяли методом аппроксимаций, используя функции

$$f(x) = (1+x^2)^{-2}, g(x) = (1+x^2)^{-1},$$

где функции f(x) и g(x) описывают угловое распределение интенсивности дифракционных линий за счет соответственно одновременного действия искажений дисперсности блоков [4] и геометрии рентгеновской съемки.

Использовали две схемы рентгеновской съемки: обычная с фокусировкой по Бреггу-Брентано и методом скользящего пучка для слоев малой толщины [5]. Съемку проводили в СоК<sub>а</sub>-излучении по линии (211) для  $\alpha$ -железа и в СиК<sub>а</sub>-излучении для титана. Толщина анализируемых слоев при обычной съемке для Fe  $\approx$  12 мкм и для Ti  $\approx$  7 мкм, а при съемке методом скользящего пучка для Fe  $\sim$  6 мкм и для Ti  $\sim$  5 мкм.

При определении физических уширений использовали эталоны, в качестве которых служили образцы из стали 45 и титанового сплава ВТ1-0, отожженные в вакууме. Съемка эталонов позволила учесть геометрию образца и шероховатость поверхности при расчете физического уширения.

Для исследования в электронном микроскопе в качестве анода и катода была выбрана аустенитная сталь 12Х18Н9Т, которая обладает достаточно высокой вязкостью, что позволяет сошлифовывать электроискровые покрытия до толщин, оптимальных для проведения электронно-микроскопических наблюдений на просвет. Отсутствие фазовых превращений в процессе застывания жидкой фазы стали 12Х18Н9Т давало возможность получить картину формирования дислокационной структуры только за счет термопластической деформации, вызванной ЭИЛ.

Испытания покрытий на износ проводили на машине возвратно-поступательного трения МПТ-1 при граничном трении-скольжении закаленного шарика (твердостью 62...64 HRC и диаметром 5 мм) по упрочненной поверхности образцов (размером  $100 \times 10 \times 2$  мм) со скоростью 40...60 мм/мин и при нагрузке P = 1, 0...4, 0 Н. В качестве смазки использовали масло индустриальное И-20.

Износ оценивали по площади пятна контакта шарика после 30 циклов возвратно-поступательного движения. Для исключения влияния на трение различной шероховатости электроискровых покрытий, полученных при разных режимах ЭИЛ, покрытия подвергали ППД до получения одинаковой шероховатости для всех испытываемых покрытий.

#### Результаты исследований и их обсуждение

Исследования, проведенные ранее в работе [3], показали, что в результате термопластической дефор-



Рис. 1. Субструктура электроискровых покрытий в процессе ППД при увеличении 11 000 (*a*) и 23 000 (*б*)

мации, возникающей в процессе ЭИЛ, формируется ячеистая субструктура (рис. 1).

Сопоставляя полученные результаты с данными работ [5, 6], можно заключить, что стенки такой субструктуры состоят из винтовых дислокаций разного знака, т.е. представляют мультипольное образование дислокаций, обладающее низкой энергией и значительной устойчивостью к деформации. Формирование субструктуры в процессе ЭИЛ сопровождается определенным поверхностным упрочнением.

Наблюдаемое деформационное упрочнение исходной структурно-неоднородной системы металла, очевидно, вызвано следующими эффектами: вначале возникают локальные большие упругие деформации, плотность дислокаций возрастает, создаются условия выстраивания дислокаций в стенки, что в дальнейшем трансформируется в границы блоков, ячеек, формируется ячеистая субструктура (см. рис. 1).

В соответствии с полученными данными рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии размеры, характеризующие ячеистую субструктуру покрытия, сформированного в процессе ЭИЛ, находятся в пределах 17...20 нм [3], что соответствует мезоуровню в иерархии структурных уровней [5]. Таким образом, в процессе ЭИЛ в поверхностном слое металлов формируются наноразмерные субструктуры, которым присущи совершенно новые физико-механические свойства при различных воздействиях [7, 8].

Так, одно из эффективных направлений применения ЭИЛ в технике — формирование поверхностей трения [2]. Однако кроме высокой степени упрочнения этих поверхностей, сформированных методом ЭИЛ, для них также характерна и повышенная шероховатость ( $Rz \approx 15...30$  мкм) и достаточно высокий уровень остаточных растягивающих напряжений, что в ряде случаев затрудняет их использование.

Одним из путей устранения этих недостатков является метод ППД, который был применен в работе

Таблииа 1

	Мате	риал	Нагрузка	эил	эил+ппд
№ п/п	образца	электрода	обкатывания при ППД, Н	σ <sub>ψ</sub> , ΜΠa	$σ_{\psi}$ , ΜΠα
1			400		-770
2	Сталь 45		800	150	-840
3		Стать 15	1200		-910
4		Сталь 45	400		-630
5	Сталь 40Х		800	240	-770
6			1200		-980
7			_		_
8			400		780
9	BT1-0	BT1-0	800	980	590
10			1200		200
11			1500		-21

Напряжения I рода в поверхностных слоях сталей 45 и 40Х, обработанных ЭИЛ и ЭИЛ+ППД

для улучшения качества поверхностей металлов, подвергнутых электроискровой обработке.

В результате проведенных экспериментов были определены режимы ППД, использование которых приводило к образованию в электроискровых покрытиях сжимающих макронапряжений, способствующих повышению сопротивления усталости изделий (табл. 1).

При этом формируется шероховатость поверхности, наиболее благоприятная для условий трения (табл. 2).

Из табл. 1 видно, что после ЭИЛ в поверхностном слое зарождаются значительные растягивающие напряжения I рода. Однако воздействие ППД, даже при малых силах, приводило к смене знака напряжений – вместо растягивающих возникали сжимающие напряжения (см. табл. 1). В случае титанового сплава подобная смена знака напряжений произошла только при нагрузке на шарике 1500 Н. Такой эффект, очевидно, связан с высоким исходным значением растягивающих макронапряжений, возникающих в титановых образцах после ЭИЛ, а также с низкой энергией дефекта упаковки (10 мДж/м<sup>2</sup>). Для железа энергия дефекта упаковки – 140 мДж/м<sup>2</sup>, что объясняет его более высокие пластические свойства в сравнении с титаном.

Наиболее интересные результаты были получены при исследовании эволюции субструктуры деформированных электроискровых покрытий (табл. 3).

Анализ данных табл. 3, в которой приведены результаты рентгеновских исследований, показывает, что в слое ~ 12 мкм  $\beta_{211}$  после ЭИЛ и комплексного воздействия ЭИЛ+ППД в пределах экспериментальной ошибки совпадают. Можно предположить, что наблюдаемая неизменность плотности линейных дефектов свидетельствует о наличии коллективных эффектов в системах дислокаций, приводящих к переходу от дислокационных к поворотным модам деформации [9]. Последнее позволяет заключить, что основным механизмом пластической деформации при данных условиях является зернограничное проскальзывание, которое приво-

дит к взаимному повороту микрообъектов.

В более тонком приповерхностном слое (~ 6 мкм) наблюдается некоторое увеличение  $\beta_{211}$  после ППД, что свидетельствует о незначительном упрочнении этого слоя. В титановом сплаве ВТ1-0 различий физического уширения  $\beta_{10.3}$  не наблюдалось ни в слое 7 мкм, ни в слое 5 мкм, что подтверждают данные работы [10] о критической степени упрочнения слоев титана уже после ЭИЛ.

Характер формирования прочностных свойств поверхностных слоев исследуемых металлов после ЭИЛ и ЭИЛ+ППД подтверждают и исследования микротвердости (табл. 4). Из таблицы видно, что дополнительное воздействие ППД практически не меняет твердость слоя, сформированного после ЭИЛ, что коррелирует с данными рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, установлено, что степень упрочнения поверхностного слоя исследуемых материалов после применения ЭИЛ и последующего воздействия ППД приблизительно одинакова.

Таблица 2

Параметры шероховатости ЭИЛ+ППД при P = 800 Н

Материал		Исходная	R	<i>Ra</i> , мкм		<i>R</i> z , мкм		<i>R</i> max, мкм	
образца	электрода	твердость образца, HRC	ЭИЛ	ЭИЛ+ ППД	ЭИЛ	ЭИЛ+ ППД	ЭИЛ	ЭИЛ+ ППД	K <sup>*</sup>
Сталь 45		78	4,94	2,31	20,2	3,6	35,0	5	5,6
Сталь 40Х	Сталь 45	3840	4,63	2,41	8,94	4,56	14,0	6	1,96
* K = Rz	* $K = R z_{\Im H \Pi} / R z_{\Im H \Pi + \Pi \Pi \Pi}$ .								

Таблица З

		Нагрузка при	Нагрузка при По схеме Брэгга-Брентано, 20°		По схеме скользящего пучка, 20°		
№ п/п	Материал образца	ППД, Н	ЭИЛ	ЭИЛ+ППД	ЭИЛ	ЭИЛ+ППД	
1		400	114±0,04	1,09±0,04		1,58±0,05	
2	Сталь 45	800	1,13±0,05	1,11±0,04	1,36±0,06	1,43±0,06	
3		1200	1,16±0,06	1,16±0,05	1,30±0,05	1,42±0,05	
4		400	1,42±0,06	1,38±0,06	1,39±0,05	1,55±0,05	
5	Сталь 40Х	800	1,43±0,06	1,38±0,06	1,38±0,06	1,55±0,06	
6		1200	1,38±0,06	1,47±0,05	1,40±0,07	151±0,05	
7		_		_		_	
8		400		1,29±0,05		1,33±0,05	
9	BT1-0	800	1,36±0,06	1,34±0,06	1,38±0,07	1,28±0,05	
10		200		1,39±0,06		1,41±0,05	
11		1500		1,40±0,06		1,42±0,05	

Физическое уширение линий (211)α-Fe и (10.3)Ті после ЭИЛ и ЭИЛ+ППД

Таблица 4

Микротвердость поверхностей металлов после обработки ЭИЛ и ЭИЛ+ППД

	Материал	Нагрузка	<i>Η</i> <sub>μ</sub> ,	ГПа
№ п/п	образца	ППД, Н	ЭИЛ	ЭИЛ+ППД
1		400	7,3±1,0	6,9±1,2
2	Сталь 45	800	6,9±1,0	6,9±0,9
3		1200	7,6±1,0	8,0±0,8
4		400	10,6±2,2	10,6±3,0
5	Сталь 40Х	800	11,3±1,8	10,6±1,7
6		1200	12,0±1,8	11,3±2,8

Электронно-микроскопические исследования эволюции структуры электроискровых покрытий после ППД показали, что в результате холодной деформации произошло дальнейшее преобразование дислокационной субструктуры (рис. 2).

Действие ППД начинается с уровня деформации, когда сформирована ячеистая субструктура (см. рис. 1). Уже на этом этапе механическое поле в деформируемом материале содержит две компоненты: трансляционную и ротационную, взаимосвязанные между собой. Разориентация между ячейками еще мала (порядка 1°). Последующее воздействие ППД продолжает эволюцию структуры материала. Ячеистая структура (см. рис. 2,  $\delta$ ) заполняет всю поверхность обработанного образца. Видно, что границы многих ячеек размазаны, рыхлые и в большинстве случаев имеют разрывы. Это свидетельствует о том, что развито *зернограничное проскальзывание* (ЗГП) и присутствуют процессы поворотного типа, наблюдается миграция границ и в некоторых областях даже экструзия материала.

Размер ячеек практически не меняется с увеличением деформации. При дальнейшем воздействии ППД перечисленные процессы интенсифицируются, вблизи границ фрагментов возникают изгибные кон-



Рис. 2. Эволюция субструктуры электроискровых покрытий в процессе ППД при увеличении 11 000 (*a*) и 23 000 (б)



Рис. 3. Эволюция субструктуры электроискровых покрытий в процессе ППД при увеличении 11 000 (*a*) и 23 000 (б)

туры. Их появление, как правило, сопровождает развитие разориентированной полосовой структуры (см. рис. 2,  $\delta$ ). При этом образуются полосы локализованной в приграничных зонах деформации, в которых происходит экструзия ячеек структуры, состояние материала становится сильно напряженным. Зарождаются процессы релаксационного характера [11]. При этом ячеистая полосовая дислокационная субструктура переходит в разориентированную полосовую дисклинационную структуру (рис. 3).

В результате совместный вклад дислокационного и дисклинационного механизмов деформации привел к образованию границ фрагментов и разного вида полос. Аккомодационные процессы на этом этапе деформирования являются ротационными (разориентация достигает приблизительно 10°), благодаря которым повышается пластический характер деформации материала, что удлиняет его долговечность [5].

Таким образом, показано, что в результате холодной пластической деформации электроискровых покрытий после ППД произошло эволюционное переформирование дислокационной субструктуры с сохранением ее параметров. При этом она стала соответствовать полосовому типу субструктуры ячеисто-сетчатая разориентированная. Анализируя масштабные уровни ячеистой и полосовой субструктур, можно отметить, что они находятся в одном диапазоне иерархии структурных уровней с масштабом параметров субструктуры в пределах 10...10<sup>3</sup> нм.

Таким образом, дислокационная структура электроискровых покрытий трансформируется в процессе ППД. Однако, как отмечалось выше, скалярная плотность дислокаций и микротвердость до и после ППД практически не изменились. Установлено, что деформационные уровни дислокационной структуры после ЭИЛ и ППД соответствуют стадиям деформации, когда ротационные процессы, превалирующие на этих стадиях, способствуют интенсификации процессов поляризации дислокаций и уменьшению коэффициента деформационного упрочнения субструктуры [5]. Возможно, что эти процессы и являются ответственными за равенство микротвердости и скалярной плотности дислокаций до и после ППД.

Резюмируя полученные результаты, можно заключить, что в процессе ЭИЛ металлов формируется покрытие с высокой степенью деформационного упрочнения, при этом дислокационная структура представляет собой ячеистую субструктуру с минимальным размером ячеек при определенных режимах ЭИЛ. Последующее деформирование покрытий трением происходит не за счет трансляционного движения дислокаций с изменением их плотности и дисперсности ячеистой субструктуры, а в основном посредством ротационных механизмов. Разворот фрагментов и нанозерен и возникновение мезоскопических сдвигов, развивающихся вдоль границ фрагментов, и является, по-видимому, реальным механизмом деформации электроискровых покрытий металлов.

Дальнейшим этапом исследований являлось определение количественных соотношений между параметрами тонкой структуры покрытий при различной энергии разряда ЭИЛ и износа этих покрытий.

При этом было определено, что в поверхностном слое образцов из железа и титана на глубине до 10 мкм формирование субструктуры происходит в основном за счет диспергирования блоков мозаики, при этом влияние микроискажений несущественно. Объясняется это тем, что высокие температуры, развивающиеся в зоне действия импульса ЭИЛ, приводят к снятию микродеформаций, но из-за весьма краткосрочного действия теплого источника размеры блоков не успевают увеличиться и результирующим эффектом является измельчение блоков.

В связи с вышеизложенным, провели сопоставление величин формирующихся при ЭИЛ блочных структур поверхностей трения и степени износа этих же поверхностей от энергии разряда ЭИЛ (рис. 4). Анализ полученных результатов показал, что степень износа сформированных слоев на Fe и Ti хорошо коррелирует с величиной блоков мозаики. При этом минимальный износ был при наименьшей величине блоков: для Fe – 17 нм, для Ti – 20 нм.

Полученные результаты подтверждают концепцию формирования упрочненной поверхности не за счет прочной блокировки дислокаций, а за счет создания препятствий их длинным перемещениям, при этом с возможностью их коротких перемещений в случае возникновения пиковых напряжений.



Рис. 4. Влияние энергии разряда на дисперсность блоков D и степень износа покрытия S при ЭИЛ:

*а* – стали по стали; *б* – титана по титану

#### Заключение

Установлено, что масштабные размеры субструктуры сформированного методом ЭИЛ-слоя при определенных режимах достигают наноразмерных величин (17...20 нм). При этом поведение микрообластей в процессе пластической деформации этого слоя определяется в основном поворотной модой, т.е. ротационным движением фрагментов. Заметного изменения плотности дислокаций и микротвердости в деформируемом электроискровом покрытии не наблюдалось. Такой характер формирования субструктуры поверхностных слоев отразился на результатах испытаний при деформировании трением, где выявилась определенная взаимосвязь между блоками мозаики и износостойкостью поверхностных слоев.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бутенко В.И. Износостойкость как функция релаксационной стойкости дислокационной структуры материала // Трение и износ. 1998. Т. 19. № 6. С. 708–714.

2. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В. и др. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.

3. **Михайлюк А.И.** Влияние электроискрового легирования металлических поверхностей на их износостойкость: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва, 1990.

4. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука, 1990. 254 с.

5. Иванов А.Н., Фомичева Е.И., Шелехов Е.В. Применение скользящего пучка для изучения поверхностных слоев на рентгеновском дифрактометре общего назначения // Заводская лаборатория. 1989. № 12. С. 41–47.

6. Игнатенко Л.Н., Касаткина Н.Ф., Шаркеев Ю.П. и др. Формирование и развитие с деформацией тонкой структуры среднелегированной конструкционной стали. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1986. С. 164–172.

7. Волков Г.М. О критических параметрах нанотехнологии // Нанотехника. 2006. № 1. С. 3–9.

8. Поляков С.А., Хазов С.П. Нанотехника в трибологии // Нанотехника. 2006. № 1. С. 42–51.

9. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 279 с.

10. Михайлюк А.И., Иванов А.Н. и др. Особенности формирования субструктуры поверхностного слоя некоторых металлов после электроискрового легирования и поверхностной пластической деформации // Электронная обработка материалов. 1995. № 1.

11. Zhitaru R., Rahvalov W. The influence of rest on the micromechanical properties of preliminary deformed MgO single crystals // Physics of the Solid State. 2007. Vol. 49.  $\mathbb{N}$  5. P. 839–841.



УДК 669.15:621.785.52

И.Н. Росляков, Л.И. Рослякова, Д.В. Колмыков, Е.Н. Коробов (Курский институт государственной и муниципальной службы) E-mail: svesla@Kursknet.ru

### Термодинамические расчеты взаимодействия углеродосодержащих атмосфер со сталью при цементации

Рассмотрено взаимодействие компонентов газовых атмосфер с углеродом о.- и ү-твердых растворов железа. Показано, что равновесное содержание водяных паров по отношению к углероду в ү-железе под воздействием увеличивающейся концентрации водорода значительно сдвигается в область повышенных значений. **Ключевые слова:** термодинамика, диссоциация, кислород, хемосорбция, кинетика.

Interaction of gaseous atmosphere components with carbon  $\alpha$ - and  $\gamma$ -solid solutions of iron was considered. Balanced content of water steem with respect to carbon in  $\gamma$ -iron under the effect of hydrogen increasing concentration considerably shifts into the range of increased values is shown.

Keywords: thermodynamics, dissociation, oxygen, chemisorption, kinetics.

Совершенствование процессов поверхностного упрочнения деталей машин на отечественных предприятиях в настоящее время приобретает все большую актуальность в свете повышения надежности и конкурентоспособности машиностроительной продукции. Целью данной работы является анализ условий равновесия многокомпонентных газовых атмосфер, применяемых для термической и химико-термической обработки деталей на машиностроительных предприятиях, со сталями с различным содержанием углерода. Такой анализ будет полезен при разработке эффективных технологических процессов термообработки, а также цементации и нитроцементации стальных деталей.

В работе рассмотрена газовая эндотермическая контролируемая атмосфера, которая широко применяется в термических печах для безокислительного нагрева углеродистых и легированных сталей [1]. Эндотермическая атмосфера получается путем частичного сжигания природного газа в специальных установках. Эта атмосфера состоит в основном из азота, водорода и оксида углерода, а также небольших примесей (<1 %)  $CO_2$ ,  $H_2O$  и  $CH_4$ . Преимущества названной атмосферы перед другими газовыми смесями (экзо-газом, инертными газами и др.) состоят в экономичности, простоте установок для приготовления, универсальности, возможности автоматизации процесса термообработки деталей и др.

Добавка в эндотермическую атмосферу даже небольшого количества аммиака приводит к интенсивному азотированию стали, а при добавлении метана (или других углеводородов) — к насыщению стали углеродом.

Еще одним важным достоинством эндотермической атмосферы является простота регулирования ее состава (углеродного потенциала) по влажности, характеристикой которой является точка росы. Отечественная промышленность выпускает специальные приборы — конденсационные гигрометры (ВИГ-1, ВИГ-2 и др.), которые позволяют с высокой точностью измерять температуру точки росы и, тем самым, определять углеродный потенциал атмосферы, имеющий с последней закономерную связь.

Знание величины углеродного потенциала имеет важное значение, в частности при использовании эндотермической атмосферы для цементации. Обычно количество метана, добавляемого в эндогаз для повышения его углеродного потенциала, устанавливают для каждой марки стали экспериментально, что вызывает определенные неудобства, однако имеется методика, разработанная Е.Л. Гюлихандановым [2, 3], позволяющая расчетным путем установить состав атмосферы, необходимый для обработки той или иной стали и, тем самым, значительно расширить область применения эндотермических атмосфер и повысить качество обработки стальных деталей.

Для практики термообработки стали наиболее важным является вопрос взаимодействия компонентов газовых атмосфер с углеродом α- и γ-твердых растворов железа. Основными реакциями, которые происходят на поверхности сталей, нагреваемых в эндотермической атмосфере, являются следующие:

$$C_{TB,p} + CO_2 \leftrightarrow 2CO;$$
 (1)

$$C_{_{\text{TB},p}} + H_2 O \leftrightarrow CO + H_2; \qquad (2)$$

$$C_{\text{TB,p}} + H_2 \leftrightarrow CH_4.$$
(3)

Кроме того, в газовой смеси могут протекать обменные реакции между компонентами:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow H_2O + CO;$$
 (4)

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2;$$
 (5)

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2.$$
 (6)

В качестве уравнений, описывающих равновесное состояние атмосферы с углеродом стали, приняты равновесия трех наиболее важных реакций – (1)–(3).

$$K_1 = \frac{p_{\rm CO}^2}{p_{\rm CO}, a_{\rm C}};\tag{7}$$

$$K_2 = \frac{p_{\rm CO} p_{\rm H_2}}{p_{\rm H_2O} a_{\rm C}};\tag{8}$$

$$K_3 = \frac{p_{\rm CH_4}}{p_{\rm H_2}^2 a_{\rm C}}.$$
 (9)

где *K*<sub>1</sub>-*K*<sub>3</sub> - константы равновесия;

 $p_{\rm CO}, p_{\rm CO_2}, p_{\rm H_2}, p_{\rm H_2O}$  — парциальные давления соответствующих компонентов в газовой смеси;

 $a_{\rm C}$  — термодинамическая активность углерода в твердом растворе, контактирующим с атмосферой.

При пяти факторах, определяющих равновесие в системе газовая атмосфера—углерод стали, необходимы еще два уравнения, в качестве которых может быть использовано балансовое уравнение, определяющее постоянство состава газовой смеси, и уравнение, определяющее постоянство давления газа:

$$\frac{p_{\rm CO} + p_{\rm CO_2} + p_{\rm CH_4}}{p_{\rm H_2} + p_{\rm H_2O} + 2\,p_{\rm CH_4}} = b; \tag{10}$$

$$p_{\rm CO} + p_{\rm CO_2} + p_{\rm H_2} + p_{\rm H_2O} + p_{\rm CH_4} = p.$$
(11)

Уравнение (10) представляет собой отношение суммы углерода к водороду в исходном газе, которое принципиально не должно меняться при протекании всех реакций, а уравнение (11) — сумму всех парциальных давлений компонентов смеси, за исключением азота, который не участвует в реакциях. Сумма всех парциальных давлений компонентов смеси вместе с азотом равна 0,1 МПа ( $p + p_{N_2} = 0,1$  МПа).

Таким образом, нелинейные уравнения (7)–(11) являются математической моделью, с помощью которой можно рассчитать состав газовой смеси, находящейся в равновесии с растворенным в железе углеродом.

Термодинамическая активность углерода в нелегированном аустените может быть с достаточной точностью подсчитана по эмпирической формуле [4]

$$\lg a_{\rm C} = \frac{2105}{T} - 0.6735 + \frac{317}{T} \frac{\rm C_{\rm C}}{1 - \rm C_{\rm C}} + \lg \frac{\rm C_{\rm C}}{1 - 5\rm C_{\rm C}}, \quad (12)$$

где *T* – температура;

 $C_{\rm C}$  – концентрация углерода в аустените (в сравнении со стандартным состоянием – графитом).

Анализ полученной модели показывает, что повышенное содержание метана, вводимого в эндогаз для повышения его углеродного потенциала, вызывает значительное повышение содержания водорода в атмосфере (2) и (3). При этом равновесные содержания водяных паров по отношению к углероду в γ-железе под воздействием увеличивающейся концентрации водорода сдвигаются в область повышенного углеродного потенциала атмосферы для нейтрального (необезуглероживающего) нагрева или для науглероживания стали необходимо тщательное осушение атмосферы.

С использованием представленной модели были проведены термодинамические расчеты для газовой атмосферы (20 %  $H_2$ ; 9,5 % CO; 0,15 % CO<sub>2</sub>; 0,3 %  $H_2$ O; 69,05 %  $N_2$ ; 1 % CH<sub>4</sub>), наиболее часто используемой в промышленности, показывающие равновесную концентрацию углерода по отношению к  $\gamma$ -твердому раствору в зависимости от содержания водяных паров



Расчетные кривые равновесия водяных паров по отношению к углероду в у-Fe для промышленной эндотермической обработки

(точки росы, °С). Результаты расчетов представлены на рисунке.

Расчеты показывают, что максимальное количество углерода, которое может содержаться в поверхностном слое стали в равновесии с углеродом в атмосфере при температуре  $\approx 900$  °C, составляет  $\approx 1,2$  %. Снижение температуры нагрева при данном составе насыщающей среды будет вызывать сажеобразование на поверхности деталей. К сажеобразованию будет приводить также повышение влажности атмосферы (повышение температуры точки росы). В бедных атмосферах при высокой степени осушки ( $t_p \approx -60$  °C) с точки зрения термодинамики должно происходить обезуглероживание стали.

Экспериментальные исследования по насыщению углеродом образцов из армко-железа в эндотермической атмосфере, вырабатываемой промышленным генератором ЭН-16, показали, что при повышенных добавках метана происходит не повышенное насыщение металла углеродом, а выпадение сажи на поверхности образцов. Это соответствует смещению процесса за пределы γ-области твердого раствора, определенной расчетом, в область графита.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1965. 490 с.

2. Гюлиханданов Е.Л. и др. Расчет равновесий искусственных атмосфер из природного газа со сталью // Известия АН СССР. Металлы. 1972. № 5. С. 92–96.

3. Гюлиханданов Е.Л., Кисленков В.В. Влияние скорости реакции на распределение концентрации углерода при обработке сталей в атмосферах из природного газа // Известия АН СССР. Металлы. 1975. № 8. С. 12–14.

4. Гюлиханданов Е.Л., Кисленков В.В. Определение константы скорости химической реакции при обработке стали в эндотермической атмосфере // Известия АН СССР. Металлы. 1978. № 3. С. 189–191.



# ПЕРСПЕКТИВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗАЦИИ

УДК 621.785

В.Н. Хромов, В.Н. Коренев, В.В. Барабаш (Орловский государственный аграрный университет) E-mail: chrom@orel.ru

### Технология и горелка для газопламенного напыления порошковыми материалами водородно-кислородным пламенем

Предложены технология и горелка для газопламенного напыления порошковых материалов, позволяющие уменьшить загрязнения окружающей среды и вредных выбросов в атмосферу, получением в качестве продукта сгорания водяного пара за счет использования в качестве горючего и транспортирующего газов экологически чистой водородно-кислородной смеси, вырабатываемой электролизерами из воды, предотвратить образование обратных ударов в горелке по каналу втулки.

**Ключевые слова:** газопламенное напыление, способ, горелка, вредные выбросы, водородно-кислородная смесь, обратный удар.

The way and torch for flame spraying the powder materials is developed, allowing to reduce environmental contaminations and harmful emissions in an atmosphere, to receive as a product of combustion water pair due to use as fuel and transporting gases of a non-polluting hydrogen-oxygen mix, developed electrolyzers from water, to prevent formation of return impacts in a torch on the channel of the cartridge.

Keywords: flame spraying, way, torch, harmful emissions, hydrogen-oxygen mix, return impact.

#### Задачи исследований

Известные методы газопламенной обработки рассчитаны на применение углеродсодержащих горючих газов, которые загрязняют окружающую среду продуктами сгорания [1]. Кроме того, известные горелки не позволяют применять в качестве горючего газа водородно-кислородную смесь, так как она создает окислительное пламя. Применение в них в качестве транспортирующего газа водородно-кислородной смеси может привести к обратному удару в канале для газопорошковой смеси.

Предлагаемая разработка относится к технике высокотемпературного напыления и может быть использована при газопламенном напылении порошковых покрытий, в частности, при работе на газах—заменителях ацетилена, преимущественно на водороднокислородной смеси, вырабатываемой электролизерами из воды [2].

Для нанесения покрытий используется базовая порошковая газопламенная горелка фирмы TERMIKA (рис. 1) и "Искра-1" (рис. 2) с усовершенствованным сопловым наконечником. Технические характеристики применяемой горелки указаны в табл. 1. Горелка "Искра-1" относится к классу горелок инжекторного типа, состоит из следующих основных деталей и узлов:

- корпус горелки;
- рукоятка горелки с пеналом для игл;
- защитный экран.

Газораспределительное устройство, включает:

- быстродействующие мембранные клапаны;
- кран игольчатый ацетиленовый;
- стволовую насадку;
- штуцеры для крепления гибких шлангов.

Устройство управления подачей порошкового материала:

- кран игольчатый;
- быстросъемный порошковый клапан.

Задачей разработки является уменьшение загрязнения окружающей среды и вредных выбросов в атмосферу, получение в качестве продукта сгорания водяного пара за счет использования в качестве горючего и транспортирующего газов экологически чистой водородно-кислородной смеси. Предотвращение обратного удара внутри горелки при использовании в качестве транспортирующего газа водородно-кислородной смеси за счет выравнивания скоростей

материала, мкм



Рис. 1. Комплект дозвуковых горелок для газопламенного напыления и газопорошковой наплавки фирмы TERMIKA

истечения газов из порошкового канала и выходных отверстий мундштука для горючего газа.

Поставленная задача достигается тем, что в качестве транспортирующего и горючего газов использу-





Технические характеристики горелки "Искра-1"			
Параметр	Значение		
Производительность, кг/ч	До 10		
Давление газов, МПа:			
ацетилена	0,070,1		
кислорода	0,400,45		
Расход газов, м <sup>3</sup> /ч (л/мин):			
ацетилена	0,60,9 (1015)		
кислорода	1,21,4 (2023)		
Грануляция порошкового	60100		

Таблица 1

ют водородно-кислородную смесь, вырабатываемую электролизом из воды, при этом регулирование пламени нормального характера струи горючих газов осуществляют дополнительной подачей к водородно-кислородной смеси углеродсодержащих газов, например пропан-бутана [3].

#### Результаты исследований

Горелка (см. рис. 2) содержит корпус 1 с каналом 2для подачи углеродсодержащего газа (пропан-бутана), каналом 3 для горючего газа и каналом 4 для транспортирующего газа. В качестве горючего и транспортирующего газов используют водородно-кислородную смесь, которую подают через ниппель 5 в каналы 3 и 4. В каналах 2 и 3 установлены запорные клапаны 6 и 7, которые управляются рычагом 8, поворачивающимся вокруг оси 9 и имеющим рабочие поверхности 10 и 11, соответственно воздействующие на управляющий элемент 12 запорного клапана 6 и управляющий элемент 13 запорного клапана 7.

Рабочие поверхности 10 и 11 выполнены таким образом, что при выключении сначала закрывается клапан 6, а затем клапан 7, в то время как при включении первым открывается клапан 7. Кроме того, в корпусе 1 выполнен канал 14 для подачи водородно-кислородной смеси и углеродсодержащего газа, а в стволовой насадке 15 выполнен канал 16 для подачи газопорошковой смеси, соединенный с каналом втулки 16а, и каналы 17 и 18 для подачи горючей смеси. Канал 14 соединен с инжектором 19 для подачи горючего газа и углеродсодержащего газов.

Для регулировки подачи подводимого к инжектору 19 углеродсодержащего газа служит регулятор сечения подачи газа (рис. 3), который выполнен в виде двух подпружиненных запорных клапанов углеродсодержащего газа 20 и горючего газа 21. Клапан 21 уста-



Рис. 3. Регулятор сечения газа (сечение А-А см. рис. 2)

новлен в глухом отверстии 22, а клапан 20 – в сквозном отверстии 23 корпуса 1 горелки и закреплены в них втулками 24 и 25. С другой стороны корпуса 1 горелки в сквозном отверстии 23 установлена игла 26 для регулировки подачи углеродсодержащего газа с регулирующим винтом 27.

Канал 4 для транспортирующего газа соединен с отверстиями инжектора 28 для транспортирующего газа, выполненного в корпусе 1 горелки. Через корпус инжектора 28, кольцевую щель между иглой 29 игольчатого клапана подачи транспортирующего газа и каналом 30 транспортирующий газ проходит через калибровочное отверстие (инжекционное отверстие) 31 с высокой скоростью и пониженным давлением в смесительную порошковую камеру 32, создавая разрежение на выходе порошкового канала 33, что обеспечивает подсос порошка. В корпусе 1 горелки расположена распорная втулка 34 с отверстием для прохода порошка и втулка 35 с каналом 36 для газопорошковой смеси, соединенным с каналом 16 стволовой насадки 15.

Емкость для порошка 37 крепится двумя винтами [4]. Канал 38 в упругой втулке 39 служит для подачи порошка из емкости для порошка 37. Регулировка подачи порошка производится путем изменения проходного сечения в упругой втулке 39 с помощью толкателя 40, а подача транспортирующего газа — путем изменения проходного сечения кольцевой щели между иглой 29 и каналом 30 с помощью вентиля 41.

К корпусу 1 горелки жестко присоединена рукоятка 42. К стволовой насадке 15 крепится сопловой наконечник 43, а с противоположной стороны корпуса 1 установлены штуцеры 44 и 45, к которым с помощью накидных гаек крепятся ниппели 5 и 46. Ниппели 5 и 46 присоединены к гибким шлангам (не показаны).



Рис. 4. Сопловой нако-

нечник горелки

Сопловой наконечник 43 состоит из втулки 47 (рис. 4) и мундштука 48, которые крепятся к стволовой насадке 15 накидной гайкой. Мундштук 48 выполнен с центральным соплом 49 и распложенными вокруг него по окружности двенадцатью выходными отверстиями 50 для горючего газа. Втулка 47 смонтирована в мундштуке 48 соосно с центральным соплом 49.

Канал *16а* во втулке *47* соединен с каналом *16* и выполнен в виде цилиндрического

отверстия с фаской, которое переходит в конусно-сужающуюся часть, продолжением которой является цилиндрический участок, при этом площадь выходного отверстия втулки порошкового канала равна 0,5...1,3 суммарной площади выходных отверстий мундштука для горючего газа, т.е.

$$\pi(d)^2/4 = (0,5...1,3)n\pi(d_1)^2/4,$$

где *d* – диаметр выходного отверстия втулки порош-кового канала;

*n* – количество отверстий;

*d*<sub>1</sub> — диаметр выходного отверстия мундштука, а длины частей порошкового канала имеют следующие размеры:

$$L = (4...6)d;$$
  
 $L_1 = (7...10)d;$   
 $L_2 = (0,5...0,6)D,$ 

где *L* – длина цилиндрического участка выходного отверстия втулки порошкового канала;

L<sub>1</sub> — длина конусно-сужающейся части отверстия втулки порошкового канала;

L<sub>2</sub> – длина цилиндрического отверстия с фаской входного отверстия втулки порошкового канала;

*D* – диаметр входного отверстия втулки порошкового канала.

Пример. Конкретные геометрические размеры соплового наконечника 43 горелки для газопламенного напыления порошковых покрытий с использованием водородно-кислородной смеси, вырабатываемой электролизом из воды, представлены в табл. 2.

Работа горелки осуществляется следующим образом. Через ниппели 5 и 46 в горелку подают горючий и углеродсодержащий газы соответственно. Поворотом рычага 8 открывают сначала запорный клапан 7, а затем клапан 6. Водородно-кислородная смесь поступает в инжектор 19 и засасывает углеродсодержаТаблица 2

Геометрические размеры соплового наконечника горелки для газопламенного напыления порошковых покрытий с использованием водородно-кислородной смеси

<i>d</i> <sub>1</sub> , мм	<i>D</i> , мм	<i>L</i> , мм	<i>L</i> <sub>1</sub> , мм	<i>L</i> <sub>2</sub> , мм
	1,5	6	19,2	
0,6	1,9	9,8	15,4	1,8
	2,3	13,6	11,6	

щий газ, смешиваясь с ним. Образовавшаяся горючая смесь поступает по каналу 14 через каналы 17 и 18 стволовой насадки 15 в сопловой наконечник 43 горелки.

Регулировка характера углеродсодержащего пламени осуществляется регулировочным винтом 27 (см. рис. 4). Водородно-кислородная смесь поступает через канал 4 и кольцевую щель между иглой 29 и каналом 30 в калибровочное отверстие 31 и, выходя из него, увлекает за собой порошкообразный материал, поступающий через канал подачи порошка 38 в упругую втулку 39, канал 33 и распорную втулку 34. Газопорошковая смесь по каналу 36 втулки 35 поступает в канал 16 стволовой насадки 15 и далее к сопловому наконечнику 43.

Толкатель 40 меняет проходное сечение в упругой втулке 39, что позволяет регулировать подачу порошка и устанавливать оптимальный режим напыления или перекрывает канал совсем.

Предлагаемое соотношение размеров канала втулки и выходных отверстий мундштука соплового наконечника 43 предохраняет горелку от обратного удара по каналу 16.

#### Выводы

1. В результате предложенного способа газопламенного напыления порошковых покрытий продуктами сгорания горючей смеси является водяной пар, что позволяет избежать загрязнения окружающей среды от вредных выбросов.

2. Использование в качестве транспортирующего газа водородно-кислородной смеси вместо кислорода или воздуха значительно повышает теплоемкость пламени горелки.

3. Использование предлагаемого решения в сравнении с прототипом позволяет предотвратить образование обратных ударов в горелке по каналу втулки.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Хромов В.Н., Барабаш В.В., Коренев В.Н.** и др. Упрочнение и восстановление деталей при производстве и ремонте машин // Научные проблемы и перспективы развития ремонта, обслуживания машин и восстановления деталей: матер. Междунар. науч.-техн. конф. М.: ГНУ ГОСНИТИ, 2003. С. 107–115.

2. **Хромов В.Н., Барабаш В.В.** и др. Газотермическое напыление покрытий с использованием водородно-кислородной смеси // Инженерия поверхности и реновация изделий: Мат-лы 2-й Междунар. науч.-техн. конф. Киев: АТМ Украины, 2002. С. 217–220.

3. Пат. 2 211 096 РФ, МПК<sup>7</sup> В 05 В 7/20. Способ газопламенного напыления порошковых покрытий и горелка для его осуществления / Хромов В.Н., Плетнев Э.П., Абашев Н.Г. и др. № 2001125813/12; заявл. 20.09.01; опубл. 27.08.03, Бюл. № 24.

4. Пат. 2 188 717 РФ. Горелка для газопламенного напыления порошковых покрытий / Плетнев Э.П., Хромов В.Н., Абашев Н.Г. и др.; патентообладатель ОрелГАУ. 10.09.02, Бюл. № 25.



ООО "Издательство Машиностроение", 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Учредитель ООО "Издательство Машиностроение". E-mail: utp@mashin.ru. Web-site: www.mashin.ru. Телефоны редакции журнала: (499) 268-40-77, 269-54-96; факс: (499) 268-85-26, 269-48-97. Дизайнер Подживотов К.Ю. Технический редактор Жиркина С.А. Корректоры Сажина Л.И., Сонюшкина Л.Е. Сдано в набор 01.02.11 г. Подписано в печать 11.04.11 г. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 5,88. Уч.-изд. л. 6,58. Заказ 194. Свободная цена. Оригинал-макет и электронная версия подготовлены в ООО "Издательство "Машиностроение". Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, д. 15



# ООО "ИЗДАТЕЛЬСТВО МАШИНОСТРОЕНИЕ"

представляет новые журналы

### ПОДПИСНЫЕ ИНДЕКСЫ:

79280 — по каталогу агентства "Роспечать"; 39534 — по объединенному каталогу "Пресса России"; 10817 — по каталогу "Почта России"



ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



В журнале будут публиковаться статьи, обзоры, рекламные материалы, анонсы научно-технических конференций, выставок по проблемам доведения достижений нанотехнологии до инженерных решений в области приборостроения, машиностроения, энергетики, экологии и т.д.

От других "нанотехнологических" журналов готовящееся издание будет отличаться освещением технологических процессов и оборудования, систем управления, приборов и материалов уже готовых или реально перспективных для серийного и массового производства и имеющих устойчивые тенденции развития как эволюционного, так и скачкообразного, а также учебными материалами по новой специальности "Наноинженерия".

### ОСНОВНЫЕ РУБРИКИ ЖУРНАЛА "НАНОИНЖЕНЕРИЯ"

- Технологические процессы в наноинженерии.
- Проектирование оборудования в наноинженерии.
- Системы автоматического управления в наноинженерии.
- Наноинженерия в приборостроении.
- Подготовка кадров в наноинженерии.
   Информационные технологии в наноинженерии.

материалы.

 Аналитическое оборудование и метрология в наноинженерии.

• Конструкционные наноструктурированные

Объем журнала 48 полос

#### ЖУРНАЛ РАСПРОСТРАНЯЕТСЯ ТОЛЬКО ПО ПОДПИСКЕ!

Подписку на журнал можно оформить в любом почтовом отделении или непосредственно в издательстве "Машиностроение" за наличный или безналичный расчет с любого номера и на любой период. Заявки на подписку принимаются по почте, электронной почте, телефону или факсу.

> Телефон редакции: (499) 269-54-96. E-mail: nanoeng@mashin.ru <u>http://www.mashin.ru</u> Адрес: 107076, Москва, Стромынский пер., д. 4,

ООО "Издательство Машиностроение"