

# УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ

№ 4 (112)  
апрель  
2014

Издается с января 2005 г.

**Главный редактор**  
д.т.н., проф.  
Ю.В. ПАНФИЛОВ

**Председатель редакционного совета**

д.т.н., проф., заслуженный  
деятель науки и техники РФ  
В.Ф. БЕЗЪЯЗЫЧНЫЙ

**Заместитель главного редактора**

д.ф.-м.н., проф.  
В.Ю. ФОМИНСКИЙ

**Заместители председателя редакционного совета:**

д.т.н., проф.  
В.Ю. БЛЮМЕНШТЕЙН

д.т.н., проф.  
А.В. КИРИЧЕК

д.т.н., проф.  
О.В. ЧУДИНА

**Редакционный совет:**

Ю.П. АНКУДИМОВ, к.т.н., доц.

А.П. БАБИЧЕВ, д.т.н., проф.

В.П. БАЛКОВ, к.т.н.

В.М. БАШКОВ, к.т.н., доц.

А.И. БЕЛИКОВ, к.т.н., доц.

А.И. БОЛДЫРЕВ, д.т.н., проф.

С.Н. ГРИГОРЬЕВ, д.т.н., проф.

В.А. ЗЕМСКОВ, к.т.н.

С.А. КЛИМЕНКО, д.т.н., проф.

Ю.Р. КОПЫЛОВ, д.т.н., проф.

В.А. ЛАШКО, д.т.н., проф.

В.А. ЛЕБЕДЕВ, к.т.н., проф.

В.В. ЛЮБИМОВ, д.т.н., проф.

Е.Д. МАКАРЕНКО

Б.Я. МОКРИЦКИЙ, д.т.н., проф.

Ф.И. ПАНТЕЛЕЕНКО, д.т.н., проф.

Х.М. РАХИМЯНОВ, д.т.н., проф.

Б.П. САУШКИН, д.т.н., проф.

В.П. СМОЛЕНЦЕВ, д.т.н., проф.

А.М. СМЫСЛОВ, д.т.н., проф.

Г.А. СУХОЧЕВ, д.т.н., проф.

В.П. ТАБАКОВ, д.т.н., проф.

В.А. ШУЛОВ, д.ф.-м.н., проф.

М.Л. ХЕЙФЕЦ, д.т.н., проф.

**Редакция:**

Л.П. ШЕСТОПАЛОВА

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

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ УПРОЧНЕНИЯ

**Киричек А.В., Соловьев Д.Л.** Перспективы кратного повышения эксплуатационных свойств естественным армированием металлических материалов при технологическом обеспечении многоуровневой гетерогенной структуры . . . . . 3

### ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

**Агеев Е.В., Агеева Е.В., Воробьев Е.А.** Гранулометрический и фазовый составы порошка, полученного из вольфрамсодержащих отходов инструментальных материалов электроэрозионным диспергированием в керосине . . . . . 11

**Агеева Е.В., Агеев Е.В., Карпенко В.Ю.** Изучение формы и элементного состава порошка, полученного из вольфрамсодержащих отходов инструментальных материалов электроэрозионным диспергированием в водной среде . . . . . 14

**Хорьякова Н.М., Агеев Е.В., Агеева Е.В.** Электроэрозионные медные порошки для гальванических покрытий . . . . . 18

**Агеева Е.В., Агеев Е.В., Воробьев Е.А., Осьминина А.С.** Получение износостойких покрытий с использованием электродов из твердосплавных электроэрозионных порошков и их исследование . . . . . 21

**Агеев Е.В., Агеева Е.В., Карпенко В.Ю., Осьминина А.С.** Получение заготовок твердого сплава из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием вольфрамсодержащих отходов . . . . . 24

### ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

**Куприянова И.Ю.** Улучшение механических свойств алюминиевых сплавов под воздействием комплексных модификаторов . . . . . 28

**Рослякова Л.И., Росляков И.Н.** Диффузионные и кинетические процессы на поверхности стали при цементации . . . . . 32

**Семенихин Б.А., Кузнецова Л.П.** Композиционные гальванические покрытия на основе железа и порошков, полученных методом электроэрозионного диспергирования из отходов твердых сплавов . . . . . 34

**Сторублев М.Л.** Повышение управляемости технологических процессов нанесения гальванических покрытий . . . . . 37

**Жосанов А.А., Колмыков В.И., Романенко Д.Н.** О свойствах композиционных железных электролитических покрытий с порошком ВК8, полученным электроэрозионным диспергированием . . . . . 43

### КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА УПРОЧНЯЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ

**Кузнецова Л.П., Семенихин Б.А.** Коррозионная стойкость алюминия в органических средах в присутствии окислителя . . . . . 46

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

# STRENGTHENING TECHNOLOGIES AND COATINGS

№ 4 (112)

April

2014

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

A.I. BOLDYREV

S.N. GRIGORIEV

V.A. ZEMSKOV

S.A. KLIMENKO

Yu.R. KOPYLOV

V.A. LASHKO

V.A. LEBEDEV

V.V. LYUBIMOV

E.D. MAKARENKO

B.Ya. MOKRITSKY

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:**

L.P. SHESTOPALOVA

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

➔	<b>GENERAL QUESTIONS OF STRENGTHENING</b>	
	<b>Kirichek A.V., Solovyev D.L.</b> Prospects for a multiple increase of the operational characteristics by the natural reinforcement of metallic materials during the technological creation of the multilevel heterogeneous structure . . . . .	3
➔	<b>PROCESSING BY CONCENTRATED STREAMS OF ENERGY</b>	
	<b>Ageev E.V., Ageeva E.V., Vorobyov E.A.</b> Granulometric and phase composition of powder from tungsten waste materials tools electroerosive dispergirovaniem kerosene . . . . .	11
	<b>Ageeva E.V., Ageev E.V., Karpenko V.Yu.</b> Study of forms and elemental composition powder from tungsten waste materials tools electroerosive dispergirovaniem aquatic . . . . .	14
	<b>Khoryakova N.M., Ageev E.V., Ageeva E.V.</b> Electroerosive copper powders for electroplated coatings . . . . .	18
	<b>Ageeva E.V., Ageev E.V., Vorobyov E.A., Osminina A.S.</b> Preparation of wear resistant coated by electrodes made of hard eroding powders and their investigation . . . . .	21
	<b>Ageev E.V., Ageeva E.V., Karpenko V.Yu., Osminina A.S.</b> Preparation of carbide blanks powder obtained electroerosive dispersing tungsten waste . . . . .	24
➔	<b>CHEMICAL, CHEMICO-THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSING</b>	
	<b>Kupriyanova I.Yu.</b> Improvement of mechanical properties of aluminum alloys under the influence of complex modifier keys . . . . .	28
	<b>Roslyakova L.I., Roslyakov I.N.</b> Diffusion and kinetic processes on the surface of steel during carburizing . . . . .	32
	<b>Semenikhin B.A., Kuznetsova L.P.</b> Composite galvanic coverings on the basis of iron and the powders received by a method of electroerosive dispergating from a scraps of rigid alloys . . . . .	34
	<b>Storablev M.L.</b> Increases of controllability of technological processes of putting electroplated coatings . . . . .	37
	<b>Zhosanov A.A., Kolmykov V.I., Romanenko D.N.</b> The properties of composite ferrous electrolytic coats containing powder BK8 obtained via electroerosive dispersion . . . . .	43
➔	<b>QUALITY CONTROL OF STRENGTHENING PROCESSING</b>	
	<b>Kuznetsova L. P., Semenikhin B.A.</b> Corrosion resistance of aluminum in organic environments in the presence of an oxidizer . . . . .	46

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 621.787:621.99

А.В. Киричек, Д.Л. Соловьев  
(Орловский государственный технический университет)  
E-mail: avk.57@yandex.ru

## Перспективы кратного повышения эксплуатационных свойств естественным армированием металлических материалов при технологическом обеспечении многоуровневой гетерогенной структуры\*

*Рассмотрены технологии создания материалов с повышенными служебными характеристиками за счет многоуровневой (нано-, микро-, мезо-, макро-) структурной организации поверхностного слоя и подслоя, позволяющей обеспечивать последовательный переход концентраторов напряжений от меньшего структурного уровня к большему при нагружении и разрушении. Выявлено новое направление кратного повышения эксплуатационных свойств металлических материалов естественным армированием наноструктурными и ультрамелкозернистыми фрагментами. Обосновано применение технологии волнового деформационного упрочнения для получения гетерогенной структуры широкой номенклатуры полноразмерных изделий, в том числе крупногабаритных. Установлена высокая несущая способность тяжело нагруженного материала с глубоко упрочненным поверхностным слоем.*

**Ключевые слова:** *поверхностный слой, эксплуатационные свойства, гетерогенное градиентное упрочнение, многослойный, армированный материал, наноструктурный фрагмент, покрытие, волна деформации.*

*Are examined the technologies of the creation of materials with the increased official characteristics which is received the multilevel (nano-, micro-, meso-, macro-) structural organization of surface layer and sublayer, that makes it possible to ensure the sequential passage of stress concentrators from the smaller structural level to larger at the load and the destruction. New direction will installed of a multiple increase in the operational characteristics of metallic materials by natural reinforcement by nano-structural and ultrafine-grain fragments. Is substantiated the application of technology of wave strain hardening for obtaining the heterogeneous structure of the wide nomenclature of the full-scale products, including of large-dimension. The high bearing capacity of the heavily loaded material with the deeply hardened surface layer is established.*

**Keywords:** *surface layer, operational characteristics, heterogeneous gradient hardening, the multilayer, reinforced material, nano-structural fragment, coating, distortional wave.*

### Введение

В эпоху научно-технической революции все более жесткие требования предъявляются к несущей способности, надежности и долговечности изделий. Современный уровень техники требует создания материалов и изделий из них с заданными свойствами, которые могли бы обеспечивать надежную и безотказную работу в космических условиях, высоко над землей, под землей и под водой.

Современное материаловедение связано с конструированием материалов новых поколений со сложной внутренней структурой. Особенно высоко оценивается экспертным сообществом необходимость создания кристаллических и наноструктурированных металлических материалов с повышенными конструкционными и функциональными свойствами для различных видов транспорта, включая авиационный, космический, водный и автомобильный (индекс важности 94,9 из 100).

В случае успешного решения поставленной задачи в течение 3...5 лет прогнозируются существенное повышение конкурентоспособности отечественной промышленности на внутренних рынках (36,8 %) и серье-

\* Исследования проводились при поддержке гранта РФФИ 14-08-00112.

езное усиление ее позиций на мировых рынках (76,3 %). Огромное значение имеет разработка современных технологий обработки новых материалов, которые должны не только способствовать максимально эффективному использованию их эксплуатационных свойств, но и усиливать эти свойства применительно к конкретным изделиям.

Создание неоднородных – гетерогенных материалов, комбинирование различных материалов, обладающих качествами, соответствующими тем или иным условиям эксплуатации, открывает большие возможности для повышения технических и экономических характеристик изделий, способствует значительному увеличению их надежности, долговечности, снижению веса, уменьшению расходов на изготовление и эксплуатацию.

Обычно термин "гетерогенность" употребляется для обозначения физически неоднородных систем, содержащих несколько фаз, отделенных друг от друга поверхностями, на которых скачкообразно изменяется одно или несколько свойств системы. Есть все основания говорить об универсальности гетерогенно-дисперсного состояния, которое можно рассматривать как ступень в строении материалов, следующую за атомами и молекулами. Многие машиностроительные и строительные материалы: металлические и твердые сплавы, бетон, кирпич, дерево, фанера, армированные пластики являются гетерогенными, обладают анизотропией физико-механических свойств.

Одним из исторических примеров использования человеком объемно-структурированных гетерогенных композитов может служить булат, полученный впервые древнеиндийскими кузнецами. Твердость и прочность булата сочетались с большой упругостью и вязкостью, а клинки, изготовленные из него, были способны перерубать гвозди, гнуться в дугу и на лету резать газовый платок.

В последние десятилетия разработано большое количество гетерогенных материалов. Известные конструкционные композиционные материалы разделяют на армированные волокнами и частицами, структурированные объемно и поверхностно. Выделяют слоистые градиентные материалы (в том числе материалы с одно- или многослойными покрытиями, биметаллы), гибридные материалы и структуры, дисперсные системы.

Можно приводить бесконечное количество примеров повышения тех или иных эксплуатационных свойств за счет направленного создания гетерогенной структуры материала различными технологиями.

Например, современные объемно-структурированные композиционные материалы обладают удельной прочностью и жесткостью в направлении арми-

рования, в 4–5 раз и более превышающими удельную прочность и удельную жесткость стали, алюминиевых и титановых сплавов. Армирующие элементы в виде тонких волокон, нитей, жгутов или тканей обеспечивают высокие физико-механические характеристики материала, в частности высокие прочность и жесткость в направлении ориентации волокон, а связующее (матрица) – его монолитность.

Подавляющее большинство классов гетерогенных материалов имеет ярко выраженные внутренние границы раздела неоднородных поверхностных слоев, что негативно сказывается на эксплуатационных свойствах изделий. На границах зарождаются микротрещины, приводящие к разрушению материала.

Одним из наиболее перспективных современных направлений является формирование гетерогенной структуры модифицированного поверхностного слоя сплошного неградиентного материала, которая с одной стороны не имеет ярко выраженных границ областей с измененными свойствами, а с другой – аналогична по свойствам композиционному материалу с мягкой матрицей и твердыми включениями.

Гетерогенно модифицированная поверхность сплошного материала априори обладает более высокой несущей способностью. Вязкий материал тормозит развитие хрупкой микротрещины, сформировавшейся в несущей твердой составляющей, хорошо сопротивляющейся циклическим нагрузкам. Технологий, обеспечивающих формирование неградиентной гетерогенной структуры в сплошном материале с размытыми, малонапряженными границами областей с измененными свойствами, мало. При этом глубина модифицированного поверхностного слоя, как правило, составляет менее 100 мкм, что недостаточно для обеспечения высокой несущей способности при работе в тяжелых условиях силового нагружения.

#### **Роль поверхности в обеспечении эксплуатационных свойств. Материалы с многоуровневой организацией структуры**

В процессе эксплуатации изделий всегда наиболее нагружен поверхностный слой. Огромная роль поверхности в поведении материала в эксплуатационных условиях известна давно. Электронная структура поверхности металлов и сплавов существенно отличается от электронной структуры объема материала. Это позволяет квалифицировать поверхностный слой твердого тела как особое состояние вещества.

Роль поверхности как самостоятельного структурного уровня в развитии пластической деформации под эксплуатационной нагрузкой впервые была обос-

нована академиком В.Е. Паниным и его научной школой "Физическая мезомеханика наноматериалов, тонких пленок и конструкционных материалов с наноструктурированным поверхностным слоем". Установлено, что поверхностный слой чрезвычайно важен в механическом поведении деформируемого твердого тела как целого. При деформации материала структурные изменения в поверхностном и приповерхностном слоях протекают с опережением по сравнению с внутренними объемами. К моменту достижения макропластического предела текучести за счет более раннего пластического течения и упрочнения вследствие повышенной плотности дислокаций приповерхностный слой становится барьером для выхода дислокаций на поверхность из внутренних слоев металла.

Следовательно, возможно повышение механических свойств материала модификацией его тонких поверхностных слоев (0,5...20 мкм). Первые классические исследования влияния поверхностных слоев твердых тел на их механические свойства выполнены в двадцатых годах прошлого столетия и описаны в работах академика А.Ф. Иоффе. За последние 20 лет этой проблемой занимались научные школы И.Р. Крамера (США), В.П. Алехина – М.Х. Шоршорова, В.Ф. Терентьева – В.С. Ивановой, академика В.Е. Панина [1]. Многими научными школами интенсивно развиваются методы и технические средства инженерии поверхности, позволяющие кардинально изменять свойства, структуру и фазовый состав поверхностного слоя.

Согласно теории физической мезомеханики пластическая деформация развивается как нелинейный процесс, проходящий через несколько уровней самоорганизации, каждый из которых соответствует своему состоянию системы. Наименьшей сдвиговой устойчивостью в нагруженном твердом теле обладает его поверхностный слой вследствие повышенной концентрации вакансий, наличия многочисленных террас и ступенек, нескольких типов атомных конфигураций и ослабленных сил связи. Первоначально пластическая деформация локализуется преимущественно вдоль границ зерен, выходящих на поверхность. При дальнейшем нагружении на поверхности и в объеме образуется сетка полос сдвига, локализованных как вдоль границ, так и внутри зерен. На этом этапе определяющее влияние оказывает зеренная структура образца, геометрические и физико-механические характеристики зерен. При дальнейшем нагружении локализация пластической деформации происходит на более крупном масштабном уровне, вблизи макроскопических концентраторов напряжений. При исследовании процессов деформации и разрушения следует рассматривать, желательнее

совместно, макро-, мезо-, микро- и наноуровни строения и поведения материала под нагрузкой, рассматривая его как самоорганизующуюся систему.

Подавляя генерацию дислокаций в поверхностном слое путем нанесения покрытий или упрочнения можно добиться возрастания предела текучести и сопротивления деформации. При сохранении в объеме материала дислокационных механизмов деформации микромасштабного уровня повышение прочности материала за счет подавления генерации дислокаций в поверхностном слое может сопровождаться возрастанием его пластичности. Эффект одновременного увеличения прочности и пластичности твердого тела при наноструктурировании его поверхностных слоев подтвержден на ряде конструкционных материалов. Наноструктурирование поверхностного слоя высокопрочных сталей может осуществляться посредством имплантации ионов металлов и композиций из металлических и неметаллических ионов или методами интенсивной пластической деформации материала.

Поверхностное упрочнение сдерживает возникновение потоков дефектов, но провоцирует возникновение на границе раздела покрытие (упрочненный слой) – основа мощных концентраторов напряжений. Релаксация напряжений происходит путем растрескивания покрытий, что приводит к преждевременному выходу из строя деталей машин.

Установлено, что наличие на поверхности высокопрочного слоя приводит к значительному повышению предела текучести и предела прочности образцов, но значительно снижает их пластичность. Пластичность поверхностно упрочненных образцов непрерывно снижается по мере увеличения толщины твердого покрытия. Особенно сильно состояние поверхностных слоев влияет на прочность и пластичность высокопрочных материалов, поскольку размер критического дефекта в них составляет от одного до нескольких десятков микрон. Для получения оптимального комплекса свойств высокопрочных материалов в условиях исходной низкой подвижности дислокаций необходимо не только упрочнять приповерхностный слой, но и наоборот, пластифицировать его.

Интересные результаты получены при моделировании деформации мезообъема с промежуточным градиентным подслоем, механические характеристики которого изменялись плавно от покрытия к подложке по линейному закону. Оказалось, что наличие градиентного подслоя на начальных этапах деформирования не является положительным фактором. При низком общем уровне напряжений неградиентный подслои продолжает деформироваться упруго, в то время как его часть, примыкающая к основе, при той же степени общей деформации уже переходит в пластическое состояние. Однако при дальнейшем на-

грузении локальные концентраторы напряжений начинают играть определяющую роль, результирующее сопротивление деформированию неградиентного и градиентного слоев вначале выравнивается, а затем более равномерное распределение параметров напряженного состояния градиентной структуры приводит к более высоким характеристикам прочности на макроуровне.

Положительное влияние на работоспособность твердого покрытия оказывает наличие градиентного переходного слоя, полученного, например, в процессе предварительной цементации. Данные испытаний на сжатие образцов с подобным двухслойным покрытием позволяют рекомендовать такие покрытия для использования в тяжелых условиях нагружения, прежде всего с точки зрения диспергирования опасных концентраторов напряжений.

Накоплен большой экспериментальный и теоретический материал, описывающий поведение на мезомасштабном уровне поверхностно упрочненных материалов с плоской границей раздела между покрытием и основой. Ниже макропредела текучести возникает несовместность деформации пластически деформированного поверхностного слоя (1...2 зерна) и упруго нагруженного основного объема материала. Четко прослеживается стадийность, обусловленная различной реакцией материалов основы и покрытия на различных этапах нагружения: вначале подложка и покрытие деформируются упруго, затем в подложке развивается пластическое течение, а покрытие продолжает оставаться в упругом состоянии, на следующем этапе подложка и покрытие деформируются пластически, далее в покрытии возникает и распространяется трещина. На границе покрытия и основы наблюдается квазипериодическое чередование сжимающих и растягивающих нормальных и касательных напряжений, получившее название "шахматного" распределения напряжений.

Эксплуатационные характеристики поверхностно упрочненного материала улучшаются, если граница раздела покрытие—основа имеет зубчатый или игольчатый вид. В поверхностном упрочненном слое при нагружении развивается сетка мелких трещин, которые формируют ячеистую мезоструктуру. Пластичный материал основы при нагружении экструдируется в микротрещины и эффективно демпфирует опасные концентраторы напряжений. Происходит диспергирование концентрации напряжений на границе раздела, и обеспечивается более однородное пластическое течение в основе. Такая мезоструктура поверхностного слоя имеет более высокие характеристики прочности и износостойкости. В объеме материала долгое время наблюдается самоорганизация мезополос локализо-

ванной деформации, генерируемой смежными трещинами в поверхностно упрочненных слоях.

Формирование покрытия с игольчатой или зубчатой структурой и градиентным переходным слоем обуславливает повышение адгезионной и усталостной прочности композиции, снижает уровень концентрации напряжений на внутренних границах раздела, а также степень локализации деформации, вызванной действием трещин как структурного надреза.

Наличие широкой диффузионной зоны между основной и поверхностным слоем твердого покрытия способствует улучшению адгезии покрытия с основой, позволяет увеличить диапазон нагрузок, при которых на внутренней границе раздела фаз не появляются трещины.

Многоуровневая организация структуры покрытия является предпочтительной с точки зрения сопротивления внешним механическим воздействиям. В качестве примера можно привести неоднородное по строению газотермическое покрытие. В композиции газотермическое покрытие — основа наряду с межзеренными и межфазными границами дополнительно присутствуют три типа границ структурных уровней, определяющих ее свойства: границы между деформированными частицами покрытия, межслойные границы, граница между покрытием и основой.

Детали и элементы конструкций с упрочняющими и защитными покрытиями конструкционного и инструментального назначения работают при различных схемах нагружения, включающих растяжение, сжатие, изгиб, циклическое нагружение, сложнапряженное состояние в парах трения. Для соответствия условиям эксплуатации "идеальный" гетерогенный металлический материал должен иметь не только высокие предел текучести и предел прочности, но и высокий предел усталости, быть прочным, пластичным и вязким одновременно.

Для достижения таких уникальных свойств необходимо не только обеспечить упрочнение тонкого поверхностного слоя глубиной 5...100 мкм, но и создать более глубокий градиентный упрочненный переходный слой, свойства которого будут иметь промежуточные значения между свойствами тонкого поверхностного слоя и основы. Для повышения нагрузочной способности необходима многоуровневая организация тонких поверхностных слоев и подслоев, позволяющая обеспечивать последовательный переход концентраторов напряжений от меньшего структурного уровня к большему. Несущие поверхностные объемы материала должны быть многослойными, гетерофазными, иметь наноструктуру в целях минимизации амплитуды концентрации напряжений на

внутренних границах раздела. Границы фаз должны быть размытыми, зубчатыми или игольчатыми. Желательны наличие широкой диффузионной зоны между основой и твердым тонким поверхностным слоем, образование таких гетерофазных структур, в которых нанокристаллы высокопрочной фазы окружены нанопрослойками сдвигонеустойчивой фазы — стабилизатора. Проблема создания такого близкого к "идеальному" материала требует своего решения.

Процессы концентрации напряжений различного типа, локализации пластического течения по своей природе являются многоуровневыми. И если микро-масштабный уровень их развития достаточно изучен, то систематические исследования механизмов и закономерностей объемного локализованного пластического течения в иерархии мезомасштабных уровней только начинаются.

### Технологические методы создания гетерогенных структур

Направленному поиску прогрессивных технологий создания градиентного гетерогенного материала с повышенными конструкционными и функциональными свойствами, армированного частицами (областями) высокопрочной фазы, которые окружены пластичными и вязкими прослойками, препятствует сложившийся стереотип необходимости равномерного упрочнения поверхностного слоя. Сложившиеся представления объясняются неоднозначным влиянием пластичных прослоек на прочностные свойства гетерогенного материала.

Известно, что свойства гетерогенных материалов в значительной степени определяются не только свойствами каждого компонента композиции, но и соотношением компонентов, формой, пространственным расположением, ориентацией частиц более прочной фазы в пластичной матрице. На механические свойства гетерогенных материалов с многоуровневой организацией структуры наряду со свободной поверхностью и послойными внутренними границами оказывают влияние внутренние межзеренные и межфазные границы, наличие межслойных и межфазных диффузионных зон. Нерациональный выбор многоуровневой структуры может привести к снижению уровня механических свойств по сравнению с гетерогенной градиентной или послойной организацией структуры материала.

Тем не менее, в настоящее время все большее распространение получают многослойные гетерогенные материалы как с гомогенными, так и с композиционными слоями из твердых включений в пластичной фазе.

Следует отметить, что наиболее нагруженная точка сложнапряженного в процессе эксплуатации изделия, работающего в тяжелых и экстремальных условиях нагружения, как правило, находится на некоторой глубине, в подповерхностном слое материала. В этом случае несущая способность материала определяется не только твердостью тонкого модифицированного поверхностного слоя, но и свойствами подповерхностного слоя, точнее, соотношением свойств поверхностного слоя и несущего подповерхностного слоя (часто соотношением твердостей). Для повышения эксплуатационных свойств необходим более глубокий упрочненный слой, толщина которого составляет более 1 мм, а при экстремальных условиях эксплуатации — до 6 мм.

Как правило, детали, работающие в тяжелых условиях, имеют достаточно большие габаритные размеры и требуют не только поверхностного, но и объемного упрочнения. По мнению академика Н.П. Лякишева, "прирост прочностных свойств конструкционных материалов за последние десятилетия был обусловлен в основном разработкой сплавов с новым химическим и фазовым составами, а в последние годы наметились новые пути повышения свойств конструкционных материалов за счет целенаправленного формирования микро- и нанокристаллической структуры".

Известен опыт повышения эксплуатационных свойств тяжело нагруженных деталей за счет макроуровня упрочнения посредством создания композиционного упрочненного слоя, отличающегося наличием регулярных макроскопических градиентных областей с модифицированным структурно-фазовым состоянием.

Примером эффективного применения объемно-структурированного материала в производстве деталей, работающих в условиях интенсивного абразивного износа, является их изготовление из хромованадиевого чугуна. Эффект достигается за счет легирования материала карбидами ванадия и хрома (до 22...26 %) на стадии плавки, что позволяет сформировать инвертированную структуру типа литого твердого сплава, где нагрузка воспринимается обособленными твердыми карбидными включениями, а перлитно-мартенситная основа прочно удерживает карбиды в матрице. Это позволяет повысить стойкость изделий в 4–5 раз по сравнению с изделиями, изготавливаемыми из проката стали 60С2А, при примерно одинаковой стоимости.

В основу создания гетерогенной структуры положен принцип локального упрочнения поверхностного слоя *химико-термической обработкой* (ХТО) через защитную маску, необходимую для разделения поверхности на упрочненные и неупрочненные участки. Технология, разработанная под руководством профессора Г.П. Иванова, включает цементацию при

930 °С, нормализацию, закалку с 770...780 °С в воде и низкий отпуск. Установлено, что предел прочности при изгибе материала с такой гетерогенной макроструктурой снижается всего на 6...10 %, а пластичность увеличивается в 3–3,5 раза по сравнению со сплошной цементацией поверхностного слоя. Это приводит к увеличению вязкости разрушения в 2,5 раза и угла загиба до разрушения на 50...60°. Внутреннее трение увеличивается в 3–4 раза, способствуя повышению выносливости материала.

Технология апробирована как на инструментах, предназначенных для обработки неметаллических материалов, так и на деталях машин. Стойкость гетерогенных дереворежущих пил увеличилась в 2,5–3 раза, гетерогенных полотен слесарных ножовок – в 2,6 раза, гетерогенных ножей скуттеров для мясной промышленности – в 5–6 раз. Эффект достигается за счет увеличения твердости модифицированной области при одновременном увеличении или сохранении исходной пластичности материала. Механические испытания показали, что при твердости зуба 64...65 HRC гетерогенные полотна слесарных ножовок выдерживают изгиб до 55°, тогда как обычные – только до 30...35°, а лучшие импортные – до 42...45°. При этом износостойкость зуба возрастает до 2,6 раза, а выносливость самого полотна в условиях малоциклового усталости – в 2–2,5 раза.

Получение гетерогенной структуры ХТО с помощью нанесения лаковых масок на рабочие поверхности зубчатых колес позволило увеличить их контактную выносливость в 2–3 раза [2].

Известна работа Л.А. Кирель, О.М. Михайловой и С.А. Журавлева по созданию гетерогенной структуры ХТО в металлических пластинах бронезилетов, изготовленных из низколегированной стали. Упрочнялись их лицевые стороны до твердости 62...67 HRC и тыльные до 46...51 HRC на глубину 20...40 % от общей толщины брони. Создание гетерогенной структуры позволило уменьшить вес бронезилета в 1,4 раза при сохранении его стойкостных качеств (Патент РФ № 2090828).

Появляются все новые эффективные технологии создания в поверхностном слое гетерогенной структуры с регулярными градиентными областями. В основу формирования гетерогенной структуры термическим воздействием положен принцип локального нагрева поверхностного слоя, обеспечивающий создание чередующихся участков различной твердости.

Например, за счет варьирования режимами упрочнения лазерной закалки возможно обеспечение различной твердости выступов и впадин резьбы, что способствует повышению усталостной долговечности на 30...50 % (Патент РФ № 2047661). Варьированием раз-

мерами областей нагрева при термообработке возможно получение гетерогенной структуры с различным соотношением прочностных и пластичных свойств на глубине около 0,5 мм, что сопровождается увеличением предела прочности на 30 МПа (Патент РФ № 2219271).

В процессе электромеханической обработки С.Н. Паршевым и Н.Ю. Полозенко получен износостойкий поверхностный слой за счет периодического пропускания тока через катящийся под нагрузкой с заданной скоростью ролик (Патент РФ № 2203173).

Таким образом, открываются широкие возможности технологического обеспечения высоких эксплуатационных свойств ответственных деталей за счет создания гетерогенных поверхностно упрочненных материалов с использованием известных способов обработки. Для этой цели хорошо подходят не только технологии ХТО (азотирование, цементация) и поверхностного термического упрочнения (закалка токами высокой частоты, лазерное упрочнение, плазменная обработка, обработка термофрезой), но и электромеханическая обработка, способы обработки *поверхностным пластическим деформированием* (ППД), микродуговое окисление, способ электроэрозионного синтеза покрытий.

Наиболее перспективными являются технологии, относящиеся к пластическому деформированию (ПД). Только поверхностным упрочнением материала пластическим деформированием возможно получение плавного характера эпюры микротвердости с размытой границей упрочненной и неупрочненной зон. Методы ППД хорошо сочетаются с другими упрочняющими воздействиями, позволяя выстраивать технологии комбинированного упрочнения.

ПД служит эффективным инструментом получения слоистой анизотропной структуры, продольное или поперечное расположение волокон которой оказывает кардинальное влияние на свойства изделий. Использование ПД при обработке гетерогенных материалов помимо собственно формообразования изделия позволяет эффективно управлять формой, расположением, ориентацией включений в матричной фазе, изменять напряженное состояние границ раздела фаз, которые существенно влияют на эксплуатационные свойства изделий.

Например, исследования А.П. Ласковнева, А.И. Покровского и И.Н. Хроля взаимосвязей между химическим составом, структурой и свойствами чугуна в литом и деформированном состояниях с различной формой графита и металлической матрицей показали повышение комплекса эксплуатационных характеристик чугуна после деформации в 1,5–2 раза. Наиболее яркой особенностью структуры деформированного чугуна оказалось формирование графитных включений необычной волокнистой формы, степень



вытянутости которых зависит от степени деформации. Установлено, что для различных деталей целесообразно иметь особое расположение и форму графитных включений. Например, для уплотнительных колец на поверхности трения целесообразно иметь поперечное расположение графитных включений округлой формы, а на поверхности трения поршневых колец – продольное, вытянутой формы.

Известен способ получения структурно-неоднородных материалов на основе сталей аустенитного и переходного классов, при котором сначала производят локальную ПД со степенью деформации  $\delta$  более 40 %, а затем общую ПД с  $\delta$  менее 30 %. В зоне деформации образуется мартенсит, а матрица остается аустенитной. Таким образом, можно создать сетку мартенсита с любой заданной конфигурацией, состоящей из участков с различными твердостью и пластичностью структурных составляющих.

Наиболее эффективное деформационное упрочнение достигается в ходе интенсивной ПД. Интенсивная ПД позволяет улучшить весь комплекс механических свойств металлов и сплавов, одновременно повысить как прочность, так и пластичность материала, что является следствием формирования ультрамелкозернистой, субмикро- и нанокристаллической структуры. К методам интенсивной ПД, позволяющим получить размер зерна 60...80 нм, относятся равноканальное угловое прессование, при котором материал подвергается кручению под гидростатическим давлением, а также воздействие на обрабатываемый материал волной деформации.

Технологии направленного формирования структуры в металлических сплавах, в том числе формирования ультрамелкозернистой структуры, методами интенсивной ПД относятся к технологиям, по которым отставание России от зарубежных стран в настоящее время наименее заметно. Один из создателей направления "Объемные наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией" Р.З. Валиев является одним из наиболее цитируемых ученых в области физического материаловедения [3]. Это научное направление отражено в работах А.М. Глезера, Ю.Р. Колобова, С.А. Фирстова, а также Бриджмена, Томсона, Лонгфорда, Коэна, Моисеева, Трефилова, В. Рыбина, В. Лихачева и др.

Для получения наноструктурированного в объеме материала применяются методы интенсивной ПД. В технической литературе для ПД, приводящих к созданию ультрамелкозернистой, субмикро- и нанокристаллической структуры, употребляются также термины "большие деформации", "развитые деформации", "мегадеформации". При этом товарная наноструктурная продукция известными в настоящее время методами интенсивной ПД может быть получена только в виде образцов фольги, прутков небольшого диаметра.

Из мировой научной и технической практики известно, что в связи с получением значительных деформаций за счет создания больших давлений в области контакта при сравнительно небольшой затраченной мощности ударное нагружение материала является эффективным как в целях разрушения, так и в целях упрочнения. Однако при использовании различных ударных систем при одной и той же энергии удара достигаются разные результаты. Эффективность ударного воздействия зависит от способа подвода энергии в очаг деформации. Энергия удара наиболее полно передается в виде волны деформации, поступающей через промежуточное звено (волновод) и предварительно поджатый к нагружаемой поверхности инструмент.

Проведенные исследования показали, что ударные системы с промежуточным звеном позволяют генерировать пролонгированные ударные импульсы, состоящие из головной и хвостовой частей. Хвостовая часть импульса формируется за счет энергии отраженных волн деформации и зависит от свойств нагружаемой среды. Использование хвостовой части позволяет пролонгировать воздействие ударного импульса на нагружаемую среду, интенсифицировать упругопластическую деформацию и увеличить коэффициент полезного действия процесса.

Процесс нагружения материала волной деформации отличается расширенным набором управляющих факторов, что дает широкие возможности для управления параметрами импульсов, расширяет возможности деформационной обработки, позволяет создавать слой с заданной равномерностью упрочнения. Модифицированный слой формируется в результате многократных импульсных воздействий, очаги которых имеют относительное смещение. Кратность и сила импульсного воздействия, размеры очага деформации, определяемые из решения контактной задачи, закономерность изменения свойств материала по глубине поверхностного слоя в результате однократного импульсного воздействия определяют характер эпюры свойств модифицированного поверхностного слоя.

Современный уровень упрочняющих технологий позволяет обеспечивать динамическими методами обработки ППД глубину упрочненного слоя до 1 мм, а статическими методами – до 3 мм. Глубина слоя в результате статико-импульсного воздействия волной деформации в 3–4 раза больше и достигает 10 мм [4, 5].

Появляется возможность посредством волнового деформационного воздействия создавать композиционный гетерогенно упрочненный слой, отличающийся наличием регулярных макроскопических градиентных областей (фрагментов) с модифицированным структурно-фазовым состоянием. За исключением [6–9] и других публикаций тех же авторов, отсутствуют рекомендации по получению ППД гетерогенно

упрочненного поверхностного слоя материала, фрагментно-армированного регулярными макроскопическими градиентами структурно-фазового состояния. Установлено повышение контактной выносливости поверхности, гетерогенно упрочненной волной деформации, в 2–7 раза.

Высокая (акустическая) скорость распространения волны деформации в материале, возможность управления интенсивностью и длительностью силового воздействия на фрагменты поверхностного слоя позволяют отнести данный способ обработки к способам интенсивной ПД материала. Проведенные исследования структуры металлических образцов, упрочненных волнами деформации, выявили наличие наноструктурных зон, аналогичных зонам, полученным интенсивной ПД, размеры которых изменяются от 30 до 90 нм [10, 11]. Причем равномерность чередования наноструктурных зон может регулироваться энергией ударных волн деформации, размерами и геометрией пятна контакта инструмента и деформируемой поверхности, а также кратностью и величиной смещения возникающих очагов деформации.

### Заключение

В современном материаловедении деформируемое твердое тело рассматривается как многоуровневая иерархически организованная система. Его пластическое течение развивается самоорганизованно как эволюция локальной потери сдвиговой устойчивости на нано-, микро-, мезо- и макромасштабном уровнях. Наименьшую сдвиговую устойчивость имеет поверхностный слой, пластическое течение которого начинается раньше и развивается более интенсивно по сравнению с объемом материала. Необходимость совместной деформации пластически деформируемого поверхностного слоя и упруго нагруженной подложки способствует формированию в поверхностном слое деформационной мезосубструктуры.

Результаты многих исследований свидетельствуют о важной роли не только состояния поверхностных слоев, но и объема в развитии на мезоуровне циклической деформации и усталостного разрушения. Причина кроется в сопряжении поверхностного слоя с основой и необходимости их совместной деформации. Высокий уровень упругих характеристик основы не позволяет развиваться ПД сопряженного с ней поверхностного слоя даже при низкой сдвиговой устойчивости последнего, что обеспечивает высокую усталостную долговечность материала.

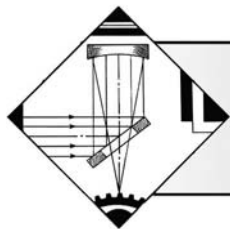
Технологии получения гетерогенных материалов со сплошной основой, фрагментно армированной регулярными макроскопическими градиентами структурно-фазового состояния, позволят создавать изделия с высоким, "прорывным", уровнем механических

свойств: с высокой прочностью и несущей способностью при одновременно высокой вязкости и пластичности, с высокой усталостной прочностью и контактной выносливостью.

Многие перечисленные технологии еще только ждут своего исследователя, изучены либо поверхностно, либо не исследованы совсем. Их освоение ляжет базовым компонентом в основу создания градиентного упрочненного слоя необходимой глубины для обеспечения требуемой несущей способности материала в экстремальных условиях эксплуатации.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Поверхностные** слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Под ред. В.Е. Панина. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2006. 520 с.
2. **Иванов Г.П., Картонова Л.В., Худошин А.А.** Повышение износостойкости деталей созданием регулярной гетерогенной макроструктуры // Строительные и дорожные машины. 1997. № 1. С. 33–34.
3. **Валиев Р.З., Александров И.В.** Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура, свойства. М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. 398 с.
4. **Упрочнение** тяжело нагруженных деталей методом статико-импульсного ППД / Д.Л. Соловьев, А.Г. Лазуткин, А.В. Киричек, С.А. Силантьев // СТИН. 2002. № 5. С. 13–15.
5. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л., Волобуев А.В.** Инновационная статико-импульсная обработка // Научные технологии в машиностроении. 2011. № 1. С. 43–48.
6. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л., Силантьев С.А.** Влияние режимов статико-импульсной обработки на равномерность упрочнения поверхностного слоя // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2004. № 2. С. 13–17.
7. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л.** Управление равномерностью наклепа при статико-импульсной обработке // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 8. С. 3–5.
8. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л.** Создание гетерогенной структуры материала статико-импульсной обработкой // СТИН. 2007. № 12. С. 28–31.
9. **Повышение** контактной выносливости деталей машин гетерогенным деформационным упрочнением статико-импульсной обработкой / А.В. Киричек, Д.Л. Соловьев, С.В. Баринов, С.А. Силантьев // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. № 7 (43). С. 9–15.
10. **Киричек А.В., Соловьев Д.Л.** Естественное армирование материалов наноструктурными фрагментами в процессе комбинированного волнового деформационного упрочнения // Глава в коллективной монографии: "Наноконпозиционные и наноструктурные машиностроительные материалы и технологии их получения"; под ред. А.В. Киричека. М.: Изд. дом "Спектр", 2013. С. 187–217.
11. **Kirichek A.V., Soloviev D.L.** Nanostructure Changes in Iron-Carbon Alloys as a Result of Impulse Deformation Wave Action // Journal of Nano and Electronic Physics. 2013. Vol. 5. № 4.



## ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

УДК 621.762.27

Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, Е.А. Воробьев  
(Юго-Западный государственный университет, г. Курск)  
E-mail: ageev\_ev@mail.ru

### Гранулометрический и фазовый составы порошка, полученного из вольфрамсодержащих отходов инструментальных материалов электроэрозионным диспергированием в керосине\*

*Представлены результаты исследований гранулометрического и фазового составов порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов быстрорежущих сталей в керосине. Установлено, что в порошке, полученном электроэрозионным диспергированием отходов быстрорежущих сталей марки Р6М5 в керосине, основными фазами являются железо, магнетит, гематит, цементит и вольфрам. Показано, что средний размер частиц составляет 26,72 мкм, коэффициент элонгации (удлинения) частиц данного размера составляет 2,32.*

**Ключевые слова:** отходы быстрорежущих сталей, электроэрозионное диспергирование, керосин, порошок, гранулометрический состав, фазовый состав.

*The results of studies of the phase composition and particle size of the powders obtained by dispersing waste electroerosive speed steels in kerosene. Found that the powder obtained by dispersing waste electroerosive speed steel R6M5 brand in kerosene, the main phases are iron, magnetite, hematite, cementite and tungsten. It is shown that the average particle size is 26.72  $\mu\text{m}$ , elongation factor (elongation) of the particles of a given size is 2.32.*

**Keywords:** waste-speed steels, EDM dispersion, kerosene, powder, grain size, phase composition.

#### Введение

Первые исследования по применению электрической эрозии металла для получения порошков относятся к 40-м годам прошлого столетия. В 1943 г. Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко предложили использовать эффект электрической эрозии для получения высокодисперсных порошков.

Следует отметить, что способ *электроэрозионного диспергирования* (ЭЭД) начинает успешно конкурировать с другими способами получения порошков, в том числе и нанопорошков. Основные достоинства ЭЭД — хорошая управляемость, низкая энергоемкость, экологичность процесса, высокие физико-механические характеристики порошков. Однако часть установок для ЭЭД, созданных материаловедцами, отличается большими несовершенствами, что не позволяет добиваться высокой производительности наряду с низкой энергоемкостью и стабильностью процесса [1–8].

\*Работа выполнена по теме гранта Президента Российской Федерации № МД-1123.2014.8.

Значительный объем работ в этом направлении был проведен в Институте электродинамики АН Украины и в Институте материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, где разработали целый ряд установок ЭЭД для лабораторных и промышленных целей. Эти установки состоят из реактора ЭЭД и генератора импульсов электрической энергии.

Изготовление инструмента из быстрорежущих сталей сопряжено с большими затратами, требуется дорогостоящее оборудование и квалифицированные рабочие. Инструмент подвергают резанию, в результате часть дорогостоящего материала уходит в отходы.

Широкое использование метода ЭЭД для переработки отходов быстрорежущих сталей в порошки в целях их повторного использования сдерживается отсутствием в научно-технической литературе сведений о составе и свойствах таких порошков. Поэтому для разработки технологий повторного использования порошков, полученных из отходов быстрорежущих сталей методом ЭЭД, и оценки эффективности их использования требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

Проведение намеченных мероприятий позволит решить проблему утилизации отходов и дальнейшее их использование и тем самым снизить себестоимость производства конечного продукта.

Цель работы – проведение гранулометрического и рентгеноструктурного анализов порошков, полученных ЭЭД отходов быстрорежущих сталей марки Р6М5 в осветительном керосине.

### Материалы и методы проведения исследований

Для получения порошка из отходов быстрорежущей стали использовали установку для ЭЭД токопроводящих материалов, разработанную авторами [9, 10] и сверла из инструментальной быстрорежущей стали марки Р6М5 (ГОСТ 19265–73). Отходы загружали в реактор, заполненный рабочей жидкостью – осветительным керосином. Процесс проводили при емкости разрядных конденсаторов 35 мкФ, напряжении 200...220 В, частоте следования импульсов 30 Гц. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами происходило разрушение материала отходов с образованием дисперсных частиц порошка.

Полученные методом ЭЭД в осветительном керосине порошки анализировали с помощью лазерного анализатора размеров частиц "Analysette 22 NanoTec" для определения распределения частиц порошка по размерам. Лазерная дифракция позволяет за малое время анализа получить хорошую воспроизводимость и точность: при простой калибровке имеет большой диапазон измерений (от 0,01 до 2000 мкм) и высокую универсальность.

Распределение по размерам микрочастиц медного порошка определяли диспергированием в жидкости с ультразвуком. Диспергирование проводили по методу Фраунгофера в соответствии с ФР 1.27.2009.06762 в два этапа. Вначале измеряли фон в целях снижения влияния измерительной жидкости. Затем проводили измерение распределения частиц по размеру: исследуемый образец ( $\approx 1...5$  г) помещали в модуль для диспергирования в жидкости (объемом 500 мл). Измерение начиналось автоматически как только значение абсорбции достигало указанной величины. Диапазон измерения – 0,1...1021,87 мкм; разрешение – 102 канала (20/383 мм); абсорбция – 10 %; продолжительность измерения – 90 (сканов); регуляризация – средняя модель.

Изучение фазового состава полученных порошков проводили на аналитическом рентгеновском дифрактометре "ARL9900 Intellipower Workstation" по методу порошка. Дифрактометр позволяет проводить рентгенофлуоресцентный анализ элементов от В до U с использованием рентгеновской трубки с Rh-анодом и

рентгенофазовый анализ в диапазоне двойных углов  $2\theta$  8...80° с применением трубки с Co-анодом.

Обработка данных, расчет концентраций фазового и последовательного анализов элементов осуществляли с помощью программных комплексов UniQuant 5.56, Siroquant version 3.0, ICDD DDVIEW 2010, ICDD PDF-2 Release 2010, Difwin, Crystallographica Search Match.

Съемку дифрактограмм и последовательного анализа элементов образцов рентгенофлуоресцентным спектрометром проводили с полной системой дифракции XRD 12-позиционным магазином с использованием программ OXSAS и WinXRD при следующих параметрах ARL 9900:

Радиус гониометра, мм . . . . .	178
Щель Соллера на первичном пучке, ° . . . . .	2,5
Щель Соллера на вторичном пучке, ° . . . . .	2,5
Длина фокуса, мм . . . . .	12

Исследовали три образца в виде тонкодисперсных порошков темного цвета, имеющих однородный состав и без присутствия видимых включений.

Подготовку образцов осуществляли методом пресования, в качестве подложки применяли борную кислоту  $H_3BO_3$ . Исследование минералогического состава проводили в диапазоне двойных углов  $2\theta$  8...80°.

### Результаты исследований

Результаты измерения размера частиц представлены в табл. 1 и на рис. 1.

На рис. 1 представлены интегральная кривая *I* и гистограмма 2. Каждая точка интегральной кривой показывает каков процент порошка имеет меньший или равный размер частиц. Гистограмма – количество порошка с данным размером частиц.

В результате проведенных исследований установлено, что средний размер частиц составляет 26,72 мкм, арифметическое значение – 26,725 мкм, удельная площадь поверхности – 6725,95. Установлено также, что коэффициент элонгации (удлинения) частиц размером 27,084 мкм составляет 2,32.

Информация дифракционных картин может использоваться не только для определения размера частиц, но и для анализа их формы. Частицы несферической формы рассеивают излучение в их предпочтительных пространственных направлениях. Если в лазерный пучок попадает не слишком большое количество частиц, то на основе получаемой информации может выполняться анализ их формы.

В результате изучения концентраций элементного и минералогического составов образца были получены результаты, представленные на рис. 2 и в табл. 2.

На стадии электрического разряда, когда происходит съем материала, протекают процессы разложения

Таблица 1

Результаты исследования распределения по размерам частиц порошка

Показатель	Размер, мкм
D10 (10 % частиц)	5,707
D50 (50 % частиц)	27,084
D90 (90 % частиц)	48,164
Объемный средний диаметр	26,72
Средний диаметр по площади поверхности	8,92
Средний диаметр по отношению к объему	1,41
Средний диаметр по отношению к площади	0,56
Средний диаметр по отношению к длине	0,34

Примечание. D50 (50 % частиц) – 27,084 мкм, означает, что частиц, размером меньше или равным 27,084 мкм, в порошке содержится 50,0 % от общего объема.

Таблица 2

Основные фазы порошка быстрорежущей стали Р6М5

№ п/п	Основные фазы		Эталоны № ICDD
	Формула	Основное отражение, Å	
1	Fe	2,02	6-696
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,52	75-1609
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,70	89-596
4	W	2,34	88-2339
5	Fe <sub>3</sub> C	2,01	72-1110

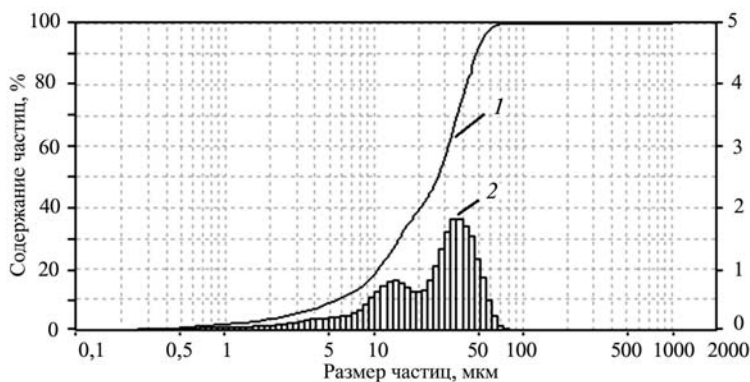


Рис. 1. Распределение по размерам частиц порошка быстрорежущей стали Р6М5 (рабочая жидкость – керосин): 1 – интегральная кривая; 2 – гистограмма

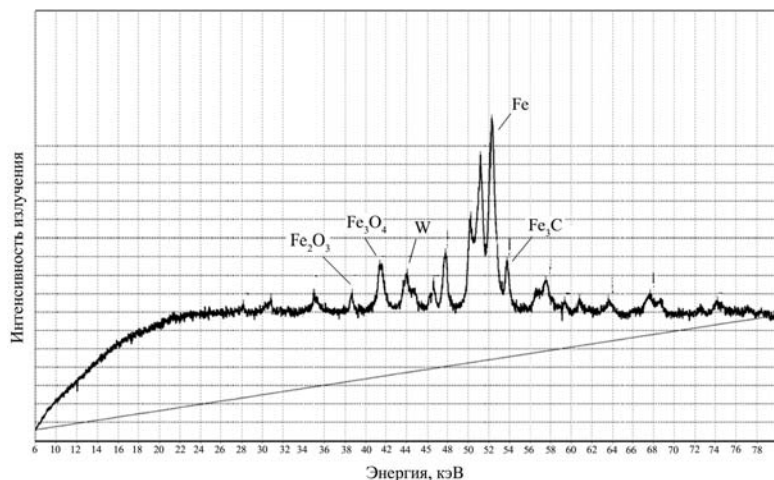


Рис. 2. Дифрактограмма порошка, полученного ЭЭД быстрорежущей стали Р6М5 в керосине

рабочей жидкости (РЖ) окисления, полимеризации и конденсации углеводородов, накапливаются смолистые и асфальтовые сгустки (шлам), коллоидальная кокс-сажа, различные соли, кислоты, частицы обрабатываемого материала. Испаряясь с поверхности электродов, химические элементы РЖ под действием разряда вступают в соединения с окисными пленками, покрывающими электроды, и образуют новые химические соединения. Эти новые образования имеют различные прочность, термостойкость и электрическую активность, они изменяют тепловой баланс разряда, что сказывается на скоростях электрической эрозии. На поверхностях электродов происходит образование защитных пленок. Протекание всех этих процессов во многом определяется физико-химическими свойствами РЖ.

Одновременно с помощью РЖ осуществляется охлаждение рабочей зоны и предотвращается оплавление поверхностей электродов и кусточков диспергируемого материала.

Рентгеноструктурный (фазовый) состав порошков из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов, полученных ЭЭД, определяется природой РЖ.

**Выводы**

На основании полученных результатов можно сделать предположение о том, что порошки из отходов быстрорежущей стали, полученные методом ЭЭД в керосине, могут применяться в технологиях восстановления и упрочнения деталей машин и инструмента, например при восстановлении и упрочнении

режущих кромок инструмента и поверхностей деталей, подверженных интенсивному износу.

Фазовым анализом установлено, что в порошке, полученном ЭЭД отходов быстрорежущих сталей марки Р6М5 в керосине, основными фазами являются железо (Fe), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), цементит ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) и вольфрам (W).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Немилов Е.Ф. Электроэрозионная обработка материалов. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1983. 160 с.
2. Дворник М.И. Разработка физико-химических и технологических основ переработки вольфрамокобальтового твердого сплава электроэрозионным диспергированием: дисс. ... канд. техн. наук. Хабаровск, 2006. 116 с.
3. Ageeva E.V., Ageev E.V., Osminina A.S. Properties and Characterizations of Powders Produced from Waste Carbides // Journal of nano and electronic physics. 2013. Vol. 5. № 4. P. 04038-1–04038-2.
4. Ageev E.V. Изучение физико-механических свойств твердосплавных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 6. С. 8–14.

5. **Определение** основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.С. Чернов, Г.С. Маслов, Е.И. Паршина // Известия ЮЗГУ. 2013. № 2. Ч. 1. С. 85–90.

6. **Агеев Е.В.** Получение, исследование и практическое применение износостойких порошковых материалов из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов // Технология металлов. 2012. № 9. С. 36–45.

7. **Агеев Е.В.** Получение порошков из отходов твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования // Электротехнология. 2011. № 10. С. 24–27.

8. **Рентгеноструктурный** анализ порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е.В. Агеев, В.Н. Гадалов, Б.А. Семенихин и др. // Заготовительные производства в машиностроении. 2011. № 2. С. 42–44.

9. **Пат. 2449859**, РФ, С2, В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е.В.; заявитель и патентообладатель Юго-западный государственный университет. № 2010104316/02; Заявл. 08.02.2010; Опубл. 10.05.2012. 4 с.

10. **Агеев Е.В., Агеева Е.В.** Разработка оборудования и технологии для получения порошков из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов, пригодных к промышленному использованию // Вестник машиностроения. 2013. № 11. С. 51–57.

УДК 621.762.27

**Е.В. Агеева, Е.В. Агеев, В.Ю. Карпенко**  
(Юго-Западный государственный университет, г. Курск)  
E-mail: ageeva-ev@yandex.ru

## Изучение формы и элементного состава порошка, полученного из вольфрамсодержащих отходов инструментальных материалов электроэрозионным диспергированием в водной среде\*

*Представлены результаты изучения формы и рентгеноспектрального микроанализа порошка, полученного из отходов инструментальных быстрорежущих сталей электроэрозионным диспергированием в дистиллированной воде. Показано, что в порошке преобладают частицы, имеющие правильную сферическую или эллиптическую форму. Установлено, что основными элементами в порошке, полученном методом электроэрозионного диспергирования инструментальной быстрорежущей стали марки Р6М5 в дистиллированной воде, являются железо, углерод и вольфрам.*

**Ключевые слова:** отходы быстрорежущих сталей, электроэрозионное диспергирование, порошок, дистиллированная вода, форма частиц, рентгеноспектральный микроанализ, элементный состав.

*The results of the study of the form and powder X-ray microanalysis of waste-derived high-speed steel tools electroerosive dispersing in distilled water. It is shown that prevail in the powder particles having a regular spherical or elliptical shape. Found that the main elements in the powder obtained by spark-speed dispersion tool steel R6M5 brand in distilled water are iron, carbon and tungsten.*

**Keywords:** waste-speed steels, EDM dispersion, powder, distilled water, the shape of particles, X-ray microanalysis, elemental composition.

### Введение

Анализ исследовательских работ в области вольфрамсодержащих инструментальных материалов показывает, что большинство из них связано с экономией

вольфрама. Это актуально в связи с дефицитом, дороговизной и непрерывным расширением областей применения вольфрама. С экономией вольфрама тесно связаны мероприятия по сбору отходов и их переработка. В отечественной и зарубежной промышленности в настоящее время применяют несколько методов переработки отходов, которые характеризуются крупнотоннажностью, энергоемкостью, большими

\* Работа выполнена по теме гранта Президента Российской Федерации № МК-1765.2013.8.

производственными площадями, малой производительностью, а также экологическими проблемами. Одним из перспективных методов получения порошка из любого токопроводящего материала, отличающимся относительно невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса, является метод *электроэрозионного диспергирования* (ЭЭД) (А.с. 70000 СССР) [1–7].

В зависимости от среды диспергирования можно получать как химически чистые порошки металлов, так и соединения металлов с элементами среды. В частности, диспергирование металлов в воде является перспективным способом получения порошков оксидов и гидроксидов металла, а диспергирование в углеродсодержащих жидкостях приводит к большому процентному выходу соединений металла с углеродом. Используя различные способы очистки, можно добиваться высокого процента выхода чистого металлического порошка и в случае взаимодействия металла со средой.

Одним из способов ЭЭД является переработка в порошки отходов труднообрабатываемых металлических материалов, например инструментальных материалов, титановых сплавов и др.

Форма частиц порошков и состояние их поверхности зависят от метода получения и оказывают большое влияние на насыпную плотность и прессуемость, а также на плотность, прочность и однородность прессовок. Наименьшую насыпную плотность и наибольшую прочность имеют прессовки из порошков с дендритной формой частиц. Порошки с частицами сферической формы имеют максимальную насыпную плотность, но плохо прессуются. Для получения из них прессовок с достаточной прочностью требуются большие давления. Порошки с чешуйчатой формой очень плохо прессуются, а полученные из них прессовки склонны к растрескиванию и расслоению. Волокнистые порошки плохо прессуются и применяются в основном в качестве армирующих (упрочняющих) добавок при создании волокнистых материалов.

Широкое использование метода ЭЭД для переработки вольфрамсодержащих отходов, в частности быстрорежущих сталей в порошки в целях их повторного использования, сдерживается отсутствием в научно-технической литературе полноценных сведений по влиянию исходного состава, режимов и среды получения на свойства порошков и технологий практического применения. Поэтому для разработки технологий повторного использования порошков, полученных из отходов быстрорежущих сталей, и оценки эффективности их использования требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

Цель работы – изучение формы и проведение *рентгеноспектрального микроанализа* (РСМА) порошка, полученного методом ЭЭД из отходов быстрорежущей стали марки Р6М5 в дистиллированной воде.

### Материалы и методы проведения исследований

Для получения порошка из отходов быстрорежущей стали методом ЭЭД использовали установку для токопроводящих материалов, разработанную авторами [8, 9] и сломанные сверла из инструментальной быстрорежущей стали марки Р6М5 (ГОСТ 19265–73). Отходы загружали в реактор, заполненный рабочей жидкостью – дистиллированной водой. Процесс проводили при следующих электрических параметрах: емкость разрядных конденсаторов 35 мкФ, напряжение 200...220 В, частота следования импульсов 30 Гц. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами произошло разрушение материала отходов с образованием дисперсных частиц порошка.

Полученные частицы порошка изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) "QUANTA 600 FEG" с полевой эмиссией электронов (производитель FEI, Голландия) (рис. 1).

Это электронно-ионный сканирующий микроскоп с электронно-лучевой колонной, оснащенной вольфрамовым катодом, ускоряющее напряжение от 200 эВ до 3 кВ, разрешение 2,0 нм при 30 кВ в режимах высокого и низкого вакуума естественной среды и 3,5 нм при 3 кВ в режиме низкого вакуума.

Ионная колонна "Magnum" с галлиевым жидкометаллическим источником ионов, ускоряющее напряжение от 5 до 30 кВ, разрешение 20 нм. Система оснащена 5-осевым моторизованным столиком 50×50×25 мм, газовыми инъекционными системами для напыления проводников и диэлектриков, а также для травления образцов.

Микроскоп позволяет получать изображения различных объектов с увеличением, превышающим 100 000 крат, с большим числом элементов разложения (пикселей). Он предназначен для выполнения различных исследований с минимальными затратами времени на препарирование объектов, обеспечивая их наблюдение с высокой глубиной резкости. Микроскоп позволяет работать с разнообразными типами образцов (в том числе непроводящими, загрязненными, влажными образцами и образцами, способными к газовой выделению при вакуумировании).

При помощи растровой электронной микроскопии можно проводить анализ частиц порошка с высоким разрешением. В РЭМ достигается большая глубина фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение изучаемой структуры.

### Результаты исследований

В точках 1...4, указанных на рис. 1, д, с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в РЭМ "QUANTA 600 FEG", были получены спектры характеристического рентгеновского излучения с поверхности образца порошка (рис. 2). На спектре каждому химическому элементу соответствует пик определенной высоты.

По точкам 1...4 был проведен элементный анализ по безэталонному методу. Расчет сделан в автоматическом режиме на элементную форму.

Форма частиц порошка, полученного ЭЭД, зависит от того, в каком виде материал выбрасывается из лунки в процессе ЭЭД. Обычно в порошке преобладают частицы, полученные кристаллизацией расплавленного материала (жидкая фаза). Они имеют правильную сферическую или эллиптическую форму.

Частицы, образующиеся при кристаллизации кипящего материала (паровая фаза), имеют, как правило, неправильную форму, их размер на порядок меньше частиц, образующихся из жидкой фазы, и они обычно агломерируются друг с другом и на поверхности других частиц. В процессе ЭЭД такие частицы наиболее подвержены химическим и фазовым изменениям. К.К. Намиток в процессе исследований выявил, что паровая фаза образуется при большой мощности теплового воздействия и процесс ее эрозии протекает взрывообразно. Это критическое значение

Усредненный элементный состав образца порошка быстрорежущих сталей

Элемент	Содержание, % мас.
C	7,145
O	9,500
Al	0,150
Mo	1,950
V	0,640
Cr	1,900
Fe	73,370
W	5,170

разное для разных материалов, но близко к 1012 Вт/м<sup>2</sup>.

Частицы, выбрасываемые из лунки в твердом состоянии (твердая фаза), образуются под действием ударных волн канала разряда и под действием термических напряжений, а также частицы твердой фазы образуются при хрупком изломе острых граней и краев диспергируемого материала при его перемешивании во время процесса ЭЭД. Такие частицы, как правило, имеют неправильную осколочную форму, иногда с оплавленными гранями и краями. При диспергировании пластичного материала обычно не обнаруживается частиц, полученных хрупким разрушением.

Усредненный элементный состав образца порошка представлен в таблице.

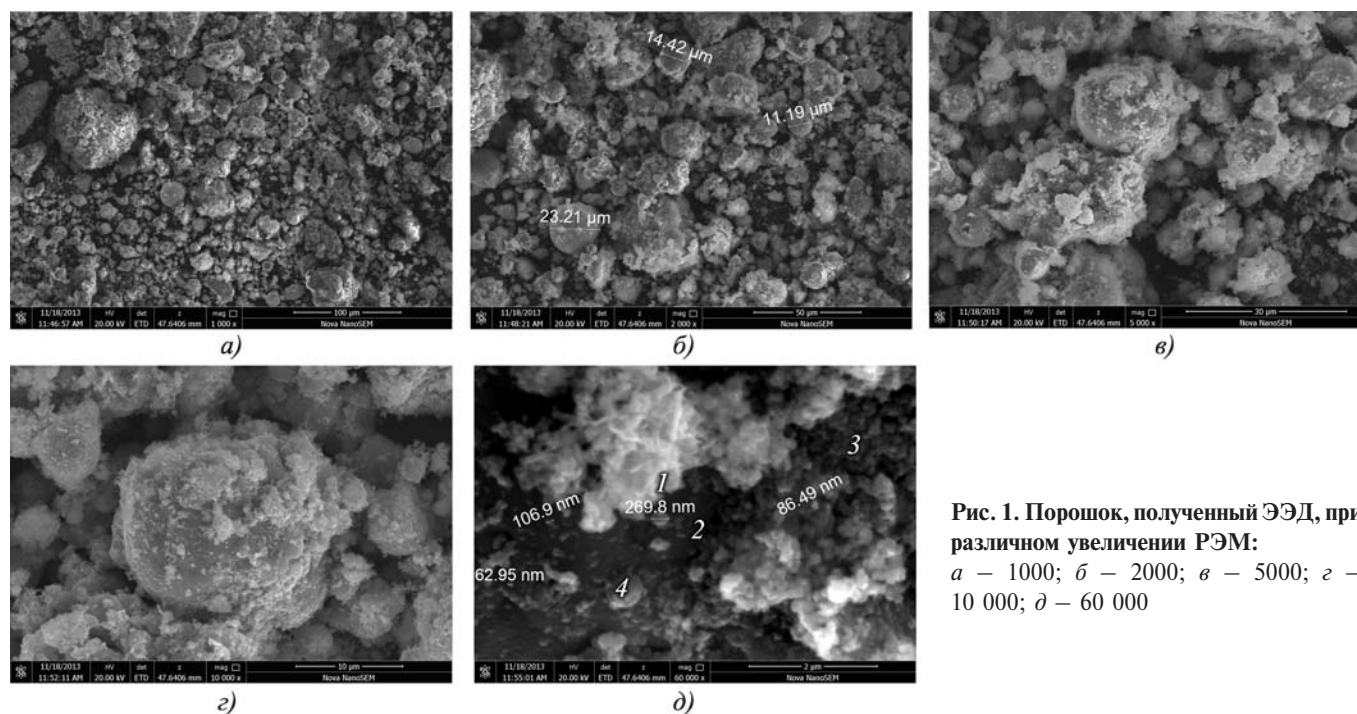


Рис. 1. Порошок, полученный ЭЭД, при различном увеличении РЭМ: а – 1000; б – 2000; в – 5000; г – 10 000; д – 60 000



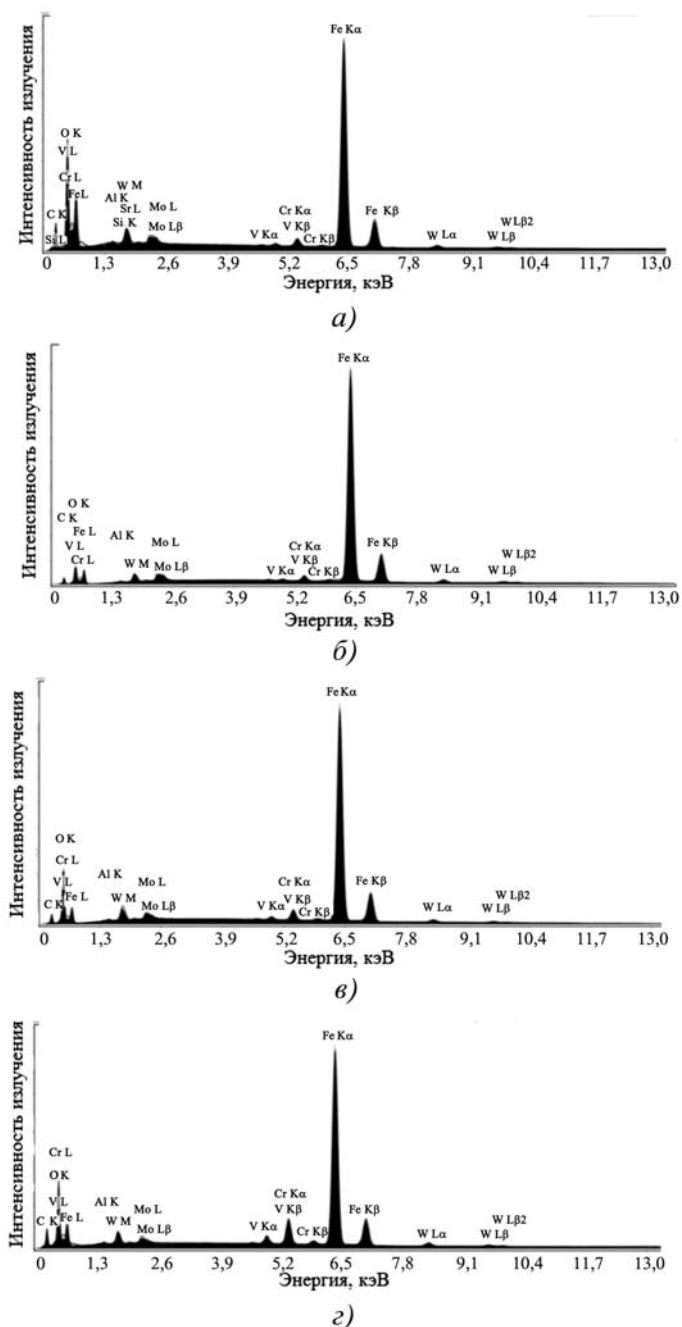


Рис. 2. Дифрактограммы с поверхности порошка в разных точках (см. рис. 1, д):

а – т. 1; б – т. 2; в – т. 3; г – т. 4

### Выводы

По результатам исследований сделаны следующие выводы:

1. Порошок, полученный методом ЭЭД из отходов быстрорежущей стали в водной среде, состоит из частиц правильной сферической формы (или эллиптической), неправильной формы (конгломератов) и осколочной формы. При ЭЭД отходов твердого сплава

частицы порошка, выбрасываемые из канала разряда в жидком состоянии в рабочую жидкость, быстро кристаллизуются и закаляются, поэтому и имеют сферическую или эллиптическую форму. После выхода из зоны разряда частицы порошка часто сталкиваются между собой. Если в момент столкновения кристаллизация была полностью завершена, то на частицах остаются характерные следы от ударов и сетчатая поверхность. Если имеется значительная разница температур столкнувшихся частиц, то происходит их слипание с образованием непрочных границ. Как правило, такое происходит при столкновении крупных частиц, образовавшихся из жидкой фазы, с мелкими частицами, образовавшимися из паровой фазы. Если нет существенной разницы температур частиц при столкновении, то могут образовываться конгломераты неправильных форм.

2. Рентгеноспектральный микроанализ позволил определить элементный состав микрообъектов частиц порошков, полученных ЭЭД отходов быстрорежущей стали по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. По результатам представленных обобщенных данных установлено, что основными элементами в порошке, полученном ЭЭД инструментальной быстрорежущей стали марки Р6М5 (ГОСТ 19265–73) в дистиллированной воде, являются железо, кислород, углерод, вольфрам и молибден.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Немилев Е.Ф. Электроэрозионная обработка материалов. Л.: Машиностроение, 1983. 160 с.
2. Агеев Е.В. Изучение физико-механических свойств твердосплавных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 6. С. 8–14.
3. Исследование твердосплавных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием вольфрамсодержащих отходов / Р.А. Латыпов, Г.Р. Латыпова, Е.В. Агеев, П.И. Бурак // Международный научный журнал. 2013. № 5. С. 80–86.
4. Агеев Е.В. Получение, исследование и практическое применение износостойких порошковых материалов из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов // Технология металлов. 2012. № 9. С. 36–45.
5. Агеев Е.В. Получение порошков из отходов твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования // Электротехнология. 2011. № 10. С. 24–27.
6. Агеев Е.В. Форма и морфология поверхности частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердых сплавов, содержащих вольфрам // Технология металлов. 2011. № 7. С. 30–32.
7. Агеев Е.В., Латыпова Г.Р., Давыдов А.А. Проведение рентгеноспектрального микроанализа твердосплавных электроэрозионных порошков // Известия ЮЗГУ. 2012. № 5. Ч. 2. С. 99–102.
8. Пат. 2449859, РФ, С2, В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Е.В. Агеев; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; Заявл. 08.02.2010; Опубл. 10.05.2012. 4 с.
9. Агеев Е.В., Агеева Е.В. Разработка оборудования и технологии для получения порошков из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов, пригодных к промышленному использованию // Вестник машиностроения. 2013. № 11. С. 51–57.

Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев, Е.В. Агеева  
(Юго-Западный государственный университет, г. Курск)  
E-mail: natali030119891@yandex.ru

## Электроэрозионные медные порошки для гальванических покрытий\*

*Представлены результаты исследования фазового состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием медных отходов, используемых в качестве добавки к электролиту в гальванических операциях. Экспериментально установлено, что основной фазой в образце медного порошка являются медь – 94 %, оксиды меди (I) – 3,9 % и кремния (IV) – 2,1 %.*

**Ключевые слова:** медные отходы, электроэрозионное диспергирование, порошок, фазовый состав порошков, гальванические покрытия.

*Presents the results of a study of the phase composition of the powders obtained by electroerosive dispersing copper waste and used as an additive to the electrolyte in electroplating operations. It was established experimentally that in the main phase of a sample of copper is copper powder – 94 %, copper oxide (I) – 3.9 % and silicon oxide (IV) – 2.1 %.*

**Keywords:** copper waste, electroerosive dispersion, powder, phase composition of powders, galvanic coatings.

### Введение

До трети всей энергии, вырабатываемой человечеством, составляют потери энергии, расходуемой на трение. Оборудование, используемое в промышленности, на транспорте, в сельском хозяйстве, содержит огромное количество узлов трения. Проблемы трения и износа становятся все более актуальными в связи с бурным техническим прогрессом.

В машиностроении и приборостроении находит широкое применение повышение износостойкости и антифрикционных свойств деталей машин и механизмов путем нанесения электрохимических покрытий. Известно, что сплавы, содержащие медь, обладают высокими триботехническими свойствами. Это связано с тем, что в процессе трения медьсодержащих сплавов или при наличии в смазочной среде соединений меди на рабочих поверхностях образуется пленка чистой меди (сервовитная пленка), обеспечивающая низкий коэффициент трения и малый износ трущихся поверхностей. В то же время присутствие в зоне трения некоторых видов полимеров, например *политетрафторэтилена* (ПТФЭ), также снижает коэффициент трения.

Разработано меднофторопластовое покрытие, которое можно наносить на элементы трущихся деталей электролизом в гальванической ванне из суспензии фторопластового концентрата в сульфатном электролите меднения. При осаждении покрытий из таких суспензий образуется двухслойное меднофторопластовое покрытие: внутренний слой – металлическая матрица, состоящая из меди с распределенным в ней

фторопластом; внешний слой – фторопластовый. Полученные покрытия подвергаются термообработке при температуре 280...320 °С до плавления фторопласта. Такой сополимер при нагревании "растекается" по поверхности, образуя сплошную полимерную пленку, надежно сцепленную с металлом. Образовавшаяся пленка характеризуется не только химической стойкостью, но и обладает низким коэффициентом трения. Показатель трения при проведении испытаний в условиях "сухой" смазки в паре медное покрытие – сталь составляет около 0,4; а использование в аналогичных условиях меднофторопластового покрытия снижается до 0,2.

Благодаря прекрасной электропроводности медь является одним из самых распространенных металлов в гальванотехнике. Однако медь используется редко для окончательных покрытий, так как быстро окисляется на воздухе и тускнеет, но она обладает свойствами, позволяющими использовать ее довольно широко. Во-первых, превосходные выравнивающие и кроющие свойства меди делают ее идеальной для использования в качестве подложки перед нанесением других металлов. Во-вторых, медь легко полируется до яркого блеска, что позволяет получать на ней такой же яркий и блестящий слой другого металла. В-третьих, медь способна заполнять остроугольные углубления и сглаживать нежелательные неровности поверхности, позволяя наносить основной металл гладким равномерным слоем.

Перечисленные свойства позволяют использовать медь в качестве металлической подложки на алюминий, который из-за наличия поверхностной оксидной пленки практически не удерживает покрытия

\* Работа выполнена по теме гранта Президента Российской Федерации № МК-1765.2013.8.

других металлов, осаждаемых электролитическим способом. Медь – единственный металл, который можно осаждать на поверхность изделий из цинка, свинца, медно-свинцовых и цинковых сплавов, отличных под давлением.

Все большее распространение получают гальванические покрытия, содержащие порошки, частицы и наночастицы, которые могут придавать особые свойства поверхности, на которую они наносятся.

К примеру, компонентом в операциях меднения служит медный порошок CU-200. Осаждение происходит при 40...50 °С в течение 0,5...2 мин при следующем режиме: серная кислота 50...60 мл/л, медный порошок 30...50 г/л. Серная кислота вступает в реакцию с медным порошком, образуется сульфат меди. На 1 кг серной кислоты необходимо добавить 400 г порошка. Такой электролит широко применяется для защиты поверхности от коррозии, прост в эксплуатации и обслуживании, подходит для покрытия сплавов алюминия, меди, стали, железа, чугуна, обеспечивает прочное равномерное сцепление поверхности с основным металлом [2].

При меднении изделий из пластмасс в качестве связующего вещества адгезионного слоя рекомендуется комбинация терморезактивной и пластичной смол, а наполнителем служат мелкодисперсные порошки, являющиеся катализаторами процесса химического меднения, например тонкоизмельченные металлы или оксиды металлов: Ti, Al, Ca, Fe, Cu, Zn, TiO<sub>2</sub>, CuO<sub>2</sub> и их смеси. Также используют окись меди Cu<sub>2</sub>O, которая после обработки в серной кислоте восстанавливается до Cu.

В связи с изложенным и с учетом того, что медь дорогой и дефицитный металл, получение дисперсных медных порошков и их смесей с оксидами новыми перспективными ресурсосберегающими способами является актуальным. Одним из перспективных методов получения порошка из медных отходов, отличающимся небольшими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса, является метод *электроэрозионного диспергирования* (ЭЭД), представляющий собой разрушение токопроводящего материала в результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами [3–8].

Известно, что в зависимости от процентного содержания компонентов в порошках будут изменяться свойства покрытия, полученного с его добавлением.

Поэтому цель работы – изучение фазового состава медного порошка, полученного методом ЭЭД из отходов медной проволоки.

## Материалы и методы проведения исследований

Для получения медного порошка методом ЭЭД использовали установку для токопроводящих материалов, разработанную авторами [9, 10], и отходы электротехнической медной проволоки (ТУ 16-705.492–2005). Проволоку загружали в реактор, заполненный рабочей жидкостью – дистиллированной водой, процесс проводили при следующих электрических параметрах: емкость разрядных конденсаторов 33,5 мкФ, напряжение 200...220 В, частота следования импульсов 28 Гц. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами происходит разрушение медной проволоки с образованием дисперсных частиц порошка.

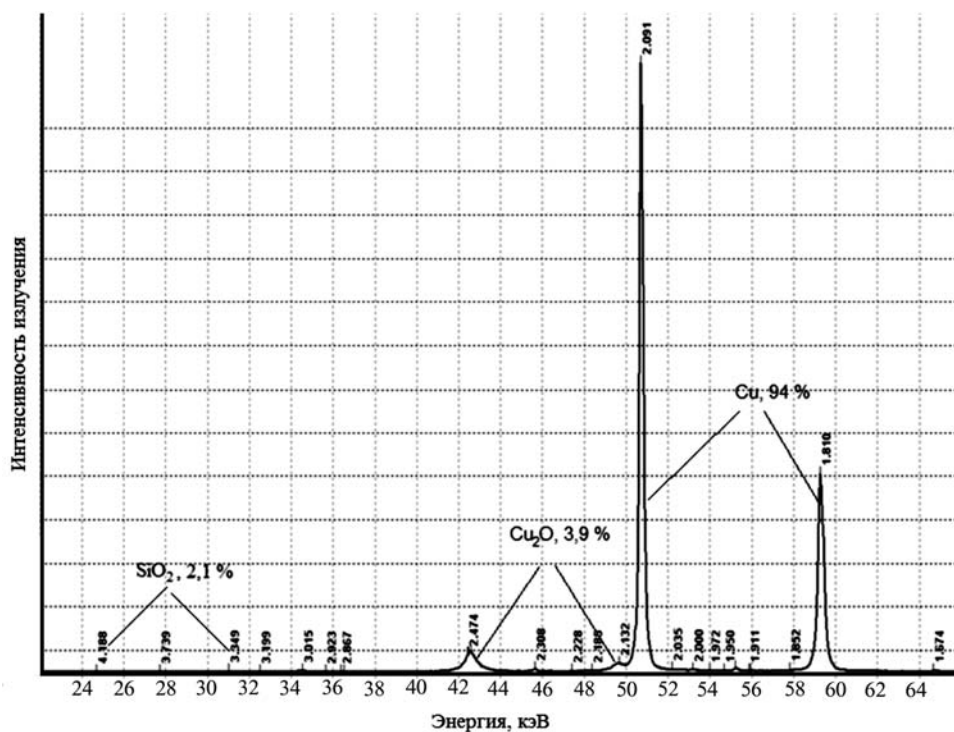
Изучение фазового состава медного порошка, полученного методом ЭЭД, проводили на аналитическом рентгеновском дифрактометре "ARL9900 Intellipower Workstation", который предназначен для проведения рентгенофлуоресцентного анализа элементов от В до U с использованием рентгеновской трубки с Rh-анодом и рентгенофазового анализа в диапазоне двойных углов 2θ 8...80° с применением трубки с Co-анодом. Обработка данных, расчет концентраций фазового и последовательного анализа элементов осуществляются с помощью программных комплексов: UniQuant 5.56, Siroquantversion 3.0, ICDDDDVIEW 2010, ICDDPDF-2 Release 2010, Difwin, Crystallographica Search Match. Съемку дифрактограмм и последовательный анализ элементов рентгенофлуоресцентным спектрометром образцов проводили с полной системой дифракции XRD 12-позиционным магазином с использованием программ OXSAS и WinXRD.

Подготовку образца из тонкодисперсного медного порошка темного цвета, имеющего однородный состав без включений, осуществляли методом прессования, в качестве подложки применяли борную кислоту H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

## Результаты исследований

При исследовании концентраций элементного и минералогического состава образца были получены результаты, представленные на рисунке и в таблице.

По данным таблицы и рисунка видно, что основным материалом в образцах является медь – 94 %, оксиды меди (I) – 3,9 % и кремния (IV) – 2,1 %.



Фазовый состав медного порошка

Основные фазы медного порошка

№ п/п	Формула	Название	Основное отражение, Å	Эталоны № ICDD
1	Cu	Copper	2,08	4-836
2	Cu <sub>2</sub> O	Cuprite	2,46	78-2076
3	SiO <sub>2</sub>	Quartz	3,34	46-1045

Выводы

На основании полученных результатов можно сделать предположение о том, что медные порошки, полученные методом ЭЭД, могут применяться в качестве добавки к электролиту в операциях меднения – нанесения медных покрытий гальваническим методом на стальные, цинковые, пластмассовые и другие готовые изделия или на стальную проволоку.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Применение композиционного меднофторопластового покрытия в узлах трения / В.С. Клеменкова, Е.С. Собо-

лева, С.Г. Кошель и др. // Тез. докл. 7-й междунар. выставки и конф. "Покрытия и обработка поверхности". М.: СК "Олимпийский", 2010. С. 40–41.

2. [http://www.metiz.com.tw/plating\\_plc.htm](http://www.metiz.com.tw/plating_plc.htm) 978-5-7237-0825-9.

3. Пат. 2449859, РФ, С2, В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Е.В. Агеев; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; Заявл. 08.02.2010; Опубл. 10.05.2012. 4 с.

4. Агеев Е.В. Форма и морфология поверхности частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердых сплавов, содержащих вольфрам // Технология металлов. 2011. № 7. С. 30–32.

5. Агеев Е.В. Изучение физико-механических свойств твердосплавных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 6. С. 8–14.

6. Оценка эффективности применения твердосплавных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов, при восстановлении и упрочнении деталей композиционными гальваническими покрытиями / Е.В. Агеев, Б.А. Семенихин, Р.А. Латыпов, Е.В. Агеева // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 9. С. 30–32.

7. Определение основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.С. Чернов, Г.С. Маслов, Е.И. Паршина // Известия ЮЗГУ. 2013. № 2. Ч. 1. С. 85–90.

8. Агеев Е.В. Получение, исследование и практическое применение износостойких порошковых материалов из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов // Технология металлов. 2012. № 9. С. 36–45.

9. Агеев Е.В., Агеева Е.В. Разработка оборудования и технологии для получения порошков из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов, пригодных к промышленному использованию // Вестник машиностроения. 2013. № 11. С. 51–57.

10. Агеев Е.В. Получение порошков из отходов твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования // Электротехнология. 2011. № 10. С. 24–27.

Е.В. Агеева, Е.В. Агеев, Е.А. Воробьев, А.С. Осьминина  
(Юго-Западный государственный университет, г. Курск)  
E-mail: ageeva-ev@yandex.ru

## Получение износостойких покрытий с использованием электродов из твердосплавных электроэрозионных порошков и их исследование\*

*Представлены результаты исследований состава и свойств электродов из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием (ЭЭД) отходов спеченных твердых сплавов марки Т15К6. Отмечена высокая эффективность использования этих порошков в качестве электродных материалов, изготовленных методом изостатического прессования и спекания, при электроискровом легировании режущего инструмента.*

**Ключевые слова:** отходы спеченных твердых сплавов, электроэрозионное диспергирование, порошок, прессование, спекание, электрод, электроискровое легирование, режущий инструмент.

*The results of studies of the composition and properties of the electrodes of the powders obtained by dispersing electro discharge waste, and electrodes of them. Based on the studies noted the high efficiency of the powders obtained by dispersing waste electroerosive sintered carbide grade T15K6, as electrode materials fabricated by isostatic pressing and sintering, electro-spark alloying of the cutting tool.*

**Keywords:** waste sintered hard alloys, electroerosive dispersion, powder, pressing, sintering, electrode, the electrode-tension doping, cutting tool.

### Введение

Одним из основных направлений современного материаловедения являются создание новых материалов и поверхностных слоев с повышенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами, разработка экологически чистых ресурсосберегающих технологий их получения.

В настоящее время одним из перспективных методов для получения на металлических поверхностях покрытий многофункционального назначения, способствующих увеличению ресурса работы, надежности и конкурентоспособности деталей газовых и паровых турбин, транспортных и сельскохозяйственных машин, аппаратов химического производства, инструментов и изделий штамповой оснастки и др., позволяющих восстанавливать работоспособность изношенных поверхностей формированием покрытий с требуемыми свойствами, является метод *электроискрового легирования* (ЭИЛ), впервые предложенный Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко (А.с. 70000 СССР).

Однако широкое промышленное использование метода ЭИЛ в значительной мере сдерживается из-за недостаточной номенклатуры и высокой стоимости электродных материалов. В качестве основных электродных материалов используются спеченные твердые сплавы [1]. Основой спеченных твердых сплавов является карбид вольфрама. Анализ исследовательских работ в области вольфрамсодержащих твердых

сплавов показывает, что большинство из них связано с вопросом экономии вольфрама. Этот вопрос актуален в связи с дефицитом, дороговизной и непрерывным расширением областей применения вольфрама. С экономией вольфрама тесно связаны мероприятия по сбору отходов твердых сплавов и их переработка. В отечественной и зарубежной промышленности в настоящее время применяют несколько методов переработки отходов твердых сплавов, которые характеризуются крупнотоннажностью, энергоемкостью, большими производственными площадями, малой производительностью, а также экологическими проблемами.

Одним из перспективных методов получения порошка из любого токопроводящего материала, в том числе и твердого сплава, является метод ЭЭД, отличающийся относительно невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса [2–6].

Для разработки технологии получения износостойких покрытий твердосплавными электродными материалами из порошков, полученных из отходов спеченных твердых сплавов, и оценки эффективности их использования требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

Цель работы – получение износостойких покрытий на режущем инструменте электродами из порошков, полученных ЭЭД отходов спеченных твердых сплавов марки Т15К6, и их исследование.

В работе решали следующие задачи:

\* Работа выполнена по теме гранта Президента Российской Федерации № МК-1765.2013.8.

1. Получение и исследование электродов для ЭИЛ из порошков, полученных ЭЭД отходов твердых сплавов марки Т15К6.

2. Получение и исследование упрочненных износостойких покрытий на режущем инструменте, нанесенном с использованием этих электродов.

### Материалы и методы проведения исследований

Для получения порошка из отходов спеченных твердых сплавов марки Т15К6 методом ЭЭД использовали установку для токопроводящих материалов, разработанную авторами [7, 8]. Отходы загружали в реактор, заполненный рабочей жидкостью, процесс проводили при следующих электрических параметрах: емкость разрядных конденсаторов 20 мкФ, напряжение на электродах 120 В, частота следования импульсов 200 Гц. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами происходило разрушение материала отходов с образованием дисперсных частиц порошка.

Полученный порошок был использован в качестве материала для получения цилиндрических твердосплавных электродов для ЭИЛ. Образцы заготовок из твердосплавных электроэрозионных порошков получали изостатическим прессованием (давление — 300 МПа) на прессе "EPSI" и термообработкой (спеканием) в вакууме в высокотемпературной печи "Nabertherm" при температуре 1500 °С в течение 2 ч. Получение образцов для дальнейшего исследования из заготовок электродов проводили механическим способом с помощью автоматического высокоточного настольного отрезного станка "Асштом-5". Был использован алмазный диск для резки керамик и минералов "MOD 15".

Пробоподготовку (шлифование и полирование) поверхности образцов электродов проводили с помощью шлифовально-полировального станка для ручной пробоподготовки "LaboPol-5".

### Результаты исследований

На рис. 1 представлены результаты исследования микроструктуры поверхности образцов, пористости и размера зерна полученных электродов после травления с помощью оптического инвертированного микроскопа "OLYMPUS GX51", оснащенного системой автоматизированного анализа изображений "SIMAGIS Photolab".

Экспериментально установлено, что основным элементом в порошках из сплава Т15К6 после их спекания является WC со средним размером зерна 1,07 мкм и пористостью 9,18 %.

ЭИЛ на установке "UR-121" на переднюю режущую поверхность сверл диаметром 12 мм (ГОСТ 10903—78)

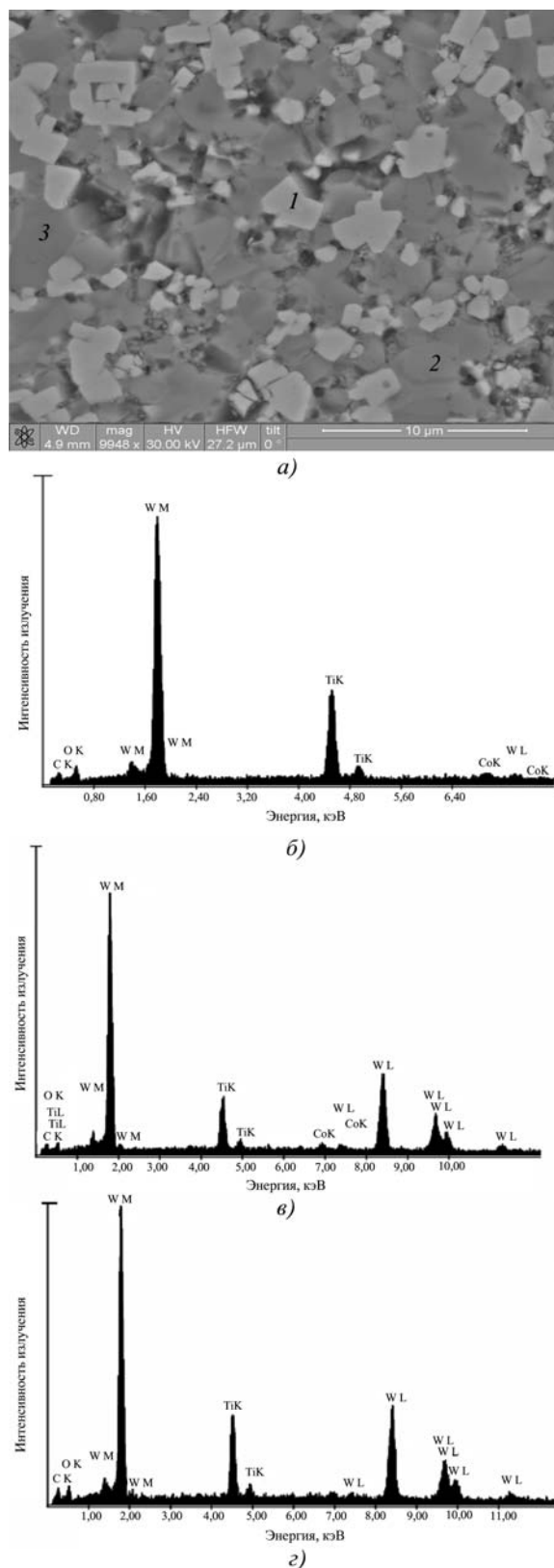
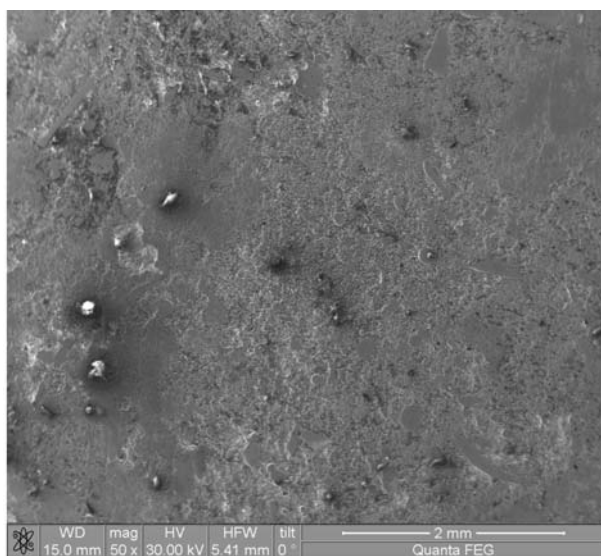


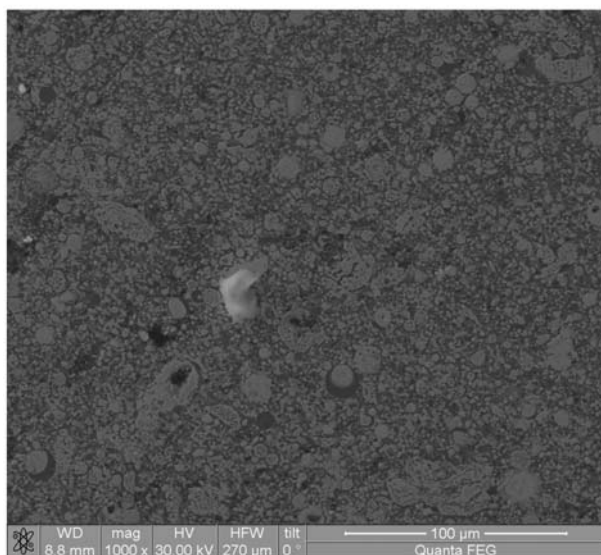
Рис. 1. Морфология (а) и химический состав электродов для ЭИЛ из порошка, полученного ЭЭД твердого сплава Т15К6, в точках 1 (б), 2 (в), 3 (з)



Рис. 2. Сверло с электроискровым покрытием электродом из порошка, полученного ЭЭД отходов твердого сплава Т15К6



а)



б)

Рис. 3. Микроструктуры покрытий, полученных ЭИЛ с использованием порошков сплава Т15К6, полученных ЭЭД: а – среза; б – поверхности

наносили покрытия электродом из порошка, полученного ЭЭД отходов спеченного твердого сплава Т15К6 (рис. 2).

Результаты исследования микроструктуры покрытий, полученных ЭИЛ с использованием полученных электродов, представлены на рис. 3. Видно, что дефекты типа пор, трещин и несплошностей отсутствуют.

После нанесения покрытий проводили испытания сверл согласно ГОСТ 2034–80 "Сверла спиральные. Технические условия" на радиально-сверлильном станке 2М55, используя заготовки из стали 45 (ГОСТ 1050–88).

В результате испытаний установлено, что стойкость сверла с ЭИЛ превышает стойкость обычного (без покрытия) сверла в 4,3 раза.

### Выводы

На основании проведенных исследований можно отметить высокую эффективность использования порошков, полученных ЭЭД отходов спеченных твердых сплавов марки Т15К6, в качестве электродных материалов, изготовленных методом изостатического прессования и спекания, при ЭИЛ режущего инструмента.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Николенко С.В., Пячин С.А., Бурков А.А. Формирование электроискровых покрытий из твердого сплава ВК8 с добавкой  $Al_2O_3$  // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2011. № 1. С. 58–62.
2. Агеев Е.В. Изучение физико-механических свойств твердосплавных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 6. С. 8–14.
3. Определение основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.С. Чернов, Г.С. Маслов, Е.И. Паршина // Известия ЮЗГУ. 2013. № 2. Ч. 1. С. 85–90.
4. Агеев Е.В. Получение, исследование и практическое применение износостойких порошковых материалов из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов // Технология металлов. 2012. № 9. С. 36–45.
5. Агеев Е.В. Получение порошков из отходов твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования // Электротехнология. 2011. № 10. С. 24–27.
6. Рентгеноструктурный анализ порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е.В. Агеев, В.Н. Гадалов, Б.А. Семенихин и др. // Заготовительные производства в машиностроении. 2011. № 2. С. 42–44.
7. Пат. 2449859, РФ, С2, В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Агеев Е.В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; Заявл. 08.02.2010; Опубл. 10.05.2012. 4 с.
8. Агеев Е.В., Агеева Е.В. Разработка оборудования и технологии для получения порошков из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов, пригодных к промышленному использованию // Вестник машиностроения. 2013. № 11. С. 51–57.

Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, В.Ю. Карпенко, А.С. Осьминина  
(Юго-Западный государственный университет, г. Курск)  
E-mail: ageev\_ev@mail.ru

## Получение заготовок твердого сплава из порошков, полученных электроэрозионным диспергированием вольфрамсодержащих отходов\*

*Представлены результаты исследований состава и свойств порошков, полученных электроэрозионным диспергированием вольфрамсодержащих отходов, а также заготовок твердого сплава из них. Намечены области практического применения твердосплавных изделий, полученных из электроэрозионных порошков: для заготовок твердого сплава, полученных методом изостатического прессования; использование в качестве электродного материала при электроискровом легировании, для заготовок, полученных горячим прессованием – пластин режущего инструмента.*

**Ключевые слова:** вольфрамсодержащие отходы, электроэрозионное диспергирование, порошок, состав и свойства порошка, твердый сплав.

*The results of studies of the composition and properties of the powders obtained by dispersing electroerosive tungsten waste and carbide blanks of them. Based on the studies outlined practical application the cemented carbide products obtained from EDM powders, namely workpiece carbide obtained by isostatic pressing, the use as an electrode material for electric spark alloying and solid alloy workpiece obtained by hot-pressing – the cutter plates.*

**Keywords:** tungsten-containing waste, electroerosive dispersion, powder, composition and properties of the powder, tungsten carbide.

### Введение

Спеченные твердые сплавы обладают свойствами, благодаря которым их эффективно используют во многих областях техники. В производстве металлокерамических твердых сплавов используются карбиды вольфрама WC, титана TiC и тантала TaC, в качестве связующего материала – порошок металлического кобальта Co [1].

Существующие в настоящее время технологии получения твердого сплава характеризуются крупнотоннажностью, энергоемкостью, большими производственными площадями, малой производительностью, а также экологическими проблемами.

Одной из основных проблем использования твердых сплавов является переработка их отходов и дальнейшее использование. Неоднократные попытки вывести вольфрам из состава твердых сплавов, ввиду его высокой стоимости, успехом не завершились, поскольку ни одно из тугоплавких соединений не обеспечивает столь высоких прочностных характеристик. Поэтому проблема переработки отходов твердых сплавов в настоящее время весьма актуальна.

Одним из перспективных методов переработки любого токопроводящего материала, в том числе и твер-

дого сплава, отличающегося невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса, является метод *электроэрозионного диспергирования* (ЭЭД).

Процесс ЭЭД представляет собой разрушение токопроводящего материала в результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами и (или) частицами сплава (электрическая эрозия материала). В зоне разряда под действием высоких температур происходят нагрев, расплавление и частичное испарение материала. Жидкий и парообразный материалы выбрасываются в рабочую жидкость и застывают в ней с образованием отдельных частиц. Метод отличается невысокими энергетическими затратами, безвредностью и экологической чистотой, отсутствием механического износа оборудования, получением порошка непосредственно из кусков твердого сплава различной формы за одну операцию, получением частиц сферической формы размером от нескольких нанометров до сотен микрон (А.с. 70000 СССР) [2–7].

Для разработки технологии получения твердосплавных изделий из порошков, полученных из вольфрамсодержащих отходов, и оценки эффективности их использования требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований. Проведение намеченных мероприятий

\* Работа выполнена по теме гранта Президента Российской Федерации № МД-1123.2014.8.



позволит решить проблему утилизации отходов твердых сплавов и дальнейшего их использования и тем самым снизить себестоимость производства конечного продукта.

Цель работы – разработка твердосплавных изделий, пригодных к промышленному применению, из порошков, полученных ЭЭД вольфрамсодержащих отходов.

Проводилось исследование строения и свойств порошков, полученных ЭЭД вольфрамсодержащих отходов, и разрабатывалась технология получения из этих порошков твердосплавных изделий, пригодных к промышленному применению.

### Материалы и методы проведения исследований

Для получения порошков твердых сплавов на экспериментальной установке [8, 9] диспергировали отходы спеченных твердых сплавов при электрических параметрах установки: напряжение 120 В, емкость разрядных конденсаторов 20 мкФ, частота следования импульсов 200 Гц.

В качестве материала исследования были выбраны твердосплавный порошок, полученный методом ЭЭД отходов твердого сплава Т15К6, и две заготовки твердого сплава из этого порошка.

Заготовку № 1 получали изостатическим прессованием (давление – 300 МПа) и термообработкой в вакууме при температуре 1500 °С в течение 2 ч.

Заготовку № 2 получали методом горячего прессования с пропусканием высокоамперного тока при температуре 1320 °С в течение 3 мин.

Использовали современные методы испытаний и исследований:

гранулометрический состав и средний размер порошков определяли на лазерном анализаторе размеров частиц "Analysette 22 NanoTec";

удельную площадь поверхности порошков и пористость заготовок определяли по одно- и пятиточечному методу БЭТ на газоадсорбционном анализаторе "TriStar II 3020";

содержание кобальта и титана определяли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на атомно-эмиссионном спектрометре фирмы HORIBA Jobin Yvon модель "ULTIMA 2";

содержание общего углерода определяли методом сжигания в потоке кислорода на анализаторе углерода и серы "Leco CS-400";

содержание кислорода определяли методом восстановительного плавления (графитовый тигель) в импульсной печи сопротивления в токе инертного га-

за (гелий) на анализаторе кислорода и азота "Leco TC-600";

определение формы и морфологии поверхности частиц, рентгеноспектральный микроанализ, исследование элементного состава образцов порошка проводили на электронно-ионном сканирующем (растровом) микроскопе с полевой эмиссией электронов "QUANTA 600 FEG" и энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы EDAX;

рентгеноструктурный (фазовый) анализ проводили на рентгеновском дифрактометре "Rigaku Ultima IV";

твердость определяли с помощью прибора для определения твердости по Виккерсу "Instron 402 MVD";

изостатическое прессование порошка проводили на прессе "EPSI" при давлении 300 МПа, а спекание – в высокотемпературной печи "Nabertherm" в вакууме при температуре 1500 °С в течение 2 ч и в устройстве для горячего прессования порошков путем прямого пропускания электрического тока (Пат. Украины на полезную модель № 72841) при температуре 1320...1340 °С в течение 3 мин;

механическую обработку спеченных образцов проводили с помощью автоматического высокоточного настольного отрезного станка "Accutom-5" и шлифовально-полировального станка "LaboPol-5";

плотность определяли на гелиевом пикнометре "Micromeritics AccuPic II 1340";

металлографические исследования (микроструктура, пористость, размер зерна) проводили с помощью оптического инвертированного микроскопа "OLYMPUS GX51", оснащенного системой автоматизированного анализа изображений "SIMAGIS Photolab" и др.

### Результаты исследований

Результаты исследования гранулометрического состава порошка, полученного ЭЭД отходов твердого сплава марки Т15К6, представлены на рис. 1.

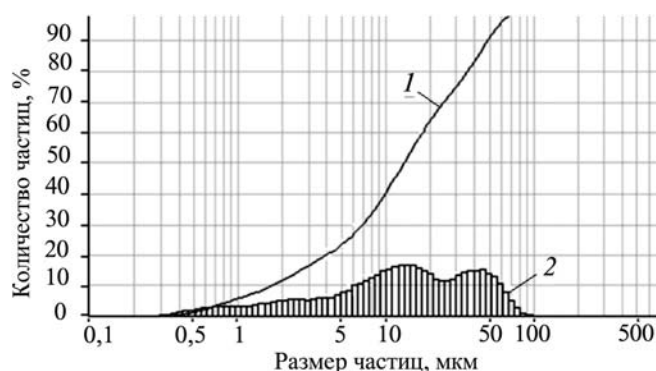
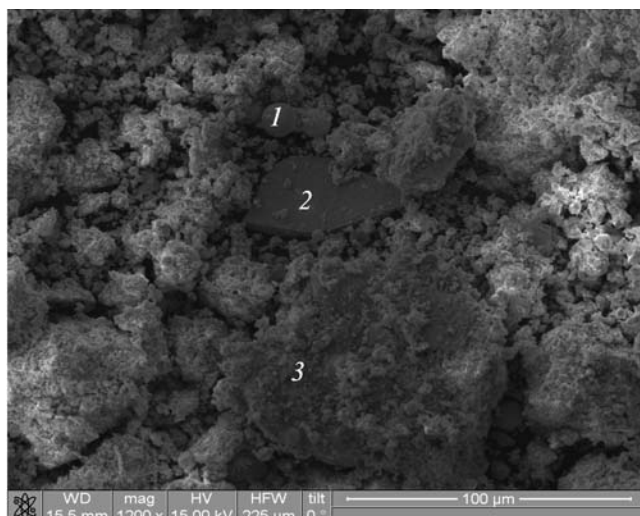
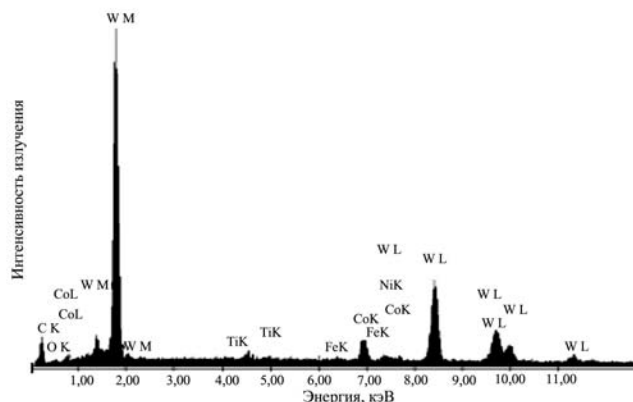


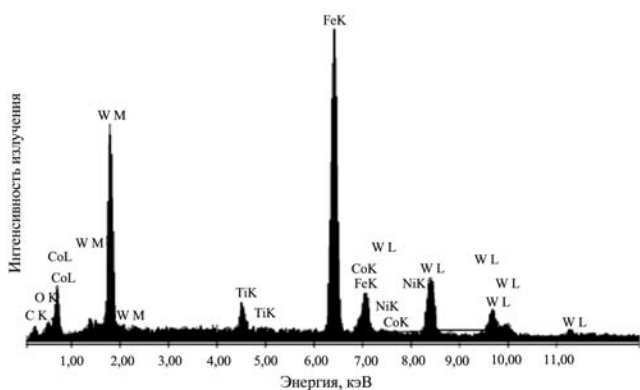
Рис. 1. Распределение по размерам микрочастиц порошка:  
1 – интегральная кривая; 2 – гистограмма



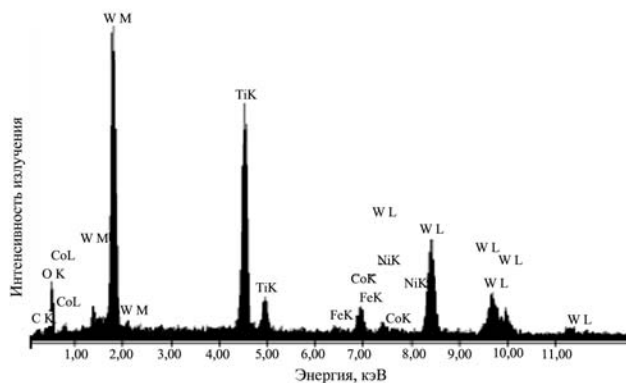
а)



б)



в)



г)

Рис. 2. Морфология (а) и состав (б...г) образца порошка

Установлено, что средний размер частиц порошка составляет 5,12 мкм, арифметическое значение — 5,118 мкм, удельная площадь поверхности — 30738,5 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>.

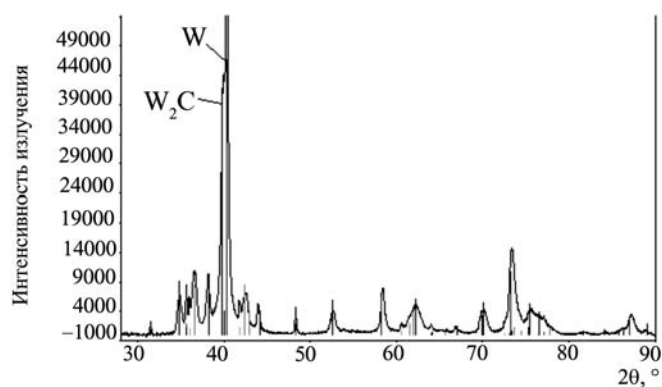


Рис. 3. Дифрактограмма порошка

Морфология и элементный состав образцов порошка представлены на рис. 2.

Видно, что в порошке присутствуют частицы, имеющие правильную сферическую, эллиптическую форму и агломераты.

Экспериментально установлено, что основными элементами как в порошках, так и в твердосплавных изделиях из них являются вольфрам и титан.

Результаты исследования фазового состава образцов порошка представлены на рис. 3, основной фазой в порошках является W.

Результаты исследования микроструктуры спеченных заготовок твердого сплава представлены на рис. 4.

В заготовке из твердого сплава № 1, полученной изостатическим прессованием (давление — 300 МПа) и термообработкой в вакууме при температуре 1500 °С в течение 2 ч, присутствуют поры в количест-

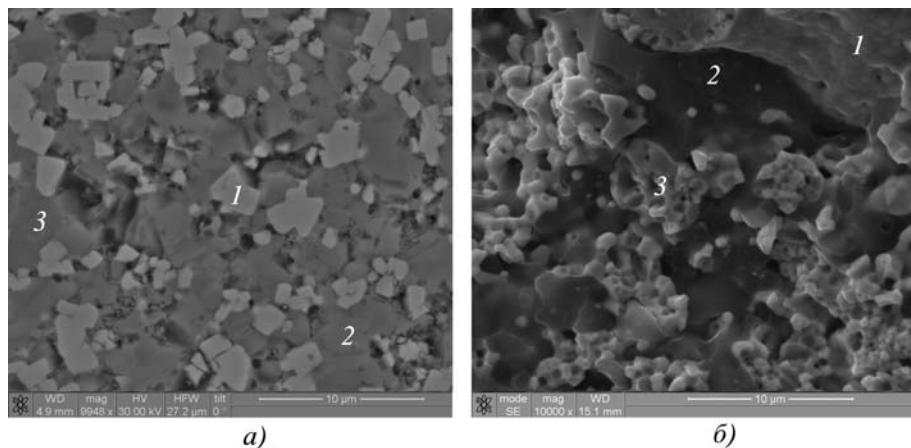


Рис. 4. Микроструктуры поверхности образцов после травления: а – № 1; б – № 2

ве 9,18 %, а в заготовке из сплава № 2, полученной методом горячего прессования с пропусканием высокоамперного тока при температуре 1320 °С в течение 3 мин, поры отсутствуют.

Известно, что механические свойства твердосплавных изделий (прочность при поперечном изгибе, ударная вязкость, предел усталости) понижаются с увеличением пористости. Такое снижение объясняется концентрацией напряжений в порах, являющихся местами зарождения и распространения трещины при нагружении.

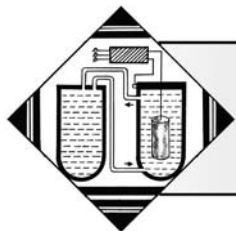
### Вывод

На основании проведенных исследований намечена область практического применения твердосплавных изделий, полученных из электроэрозионных порошков: заготовки твердого сплава, полученные методом изостатического прессования, можно использовать в качестве электродного материала при электроискровом легировании, а заготовки, полученные горячим прессованием — в качестве пластин режущего инструмента.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: учебное пособие для вузов. М., МИСиС, 2001. 428 с.
2. Немилев Е.Ф. Электроэрозионная обработка материалов. Л.: Машиностроение, 1983. 160 с.
3. Агеев Е.В. Изучение физико-механических свойств твердосплавных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 6. С. 8–14.
4. Определение основных закономерностей процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.С. Чернов, Г.С. Маслов, Е.И. Паршина // Известия ЮЗГУ. 2013. № 2. Ч. 1. С. 85–90.
5. Агеев Е.В. Получение, исследование и практическое применение износостойких порошковых материалов из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов // Технология металлов. 2012. № 9. С. 36–45.
6. Агеев Е.В. Получение порошков из отходов твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования // Электрометаллургия. 2011. № 10. С. 24–27.
8. Рентгеноструктурный анализ порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е.В. Агеев, В.Н. Гадалов, Б.А. Семенихин и др. // Заготовительные производства в машиностроении. 2011. № 2. С. 42–44.
9. Пат. 2449859, РФ, С2, В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов / Е.В. Агеев; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. № 2010104316/02; Заявл. 08.02.2010; Опубл. 10.05.2012. 4 с.
10. Агеев Е.В., Агеева Е.В. Разработка оборудования и технологии для получения порошков из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов, пригодных к промышленному использованию // Вестник машиностроения. 2013. № 11. С. 51–57.





УДК 669.046.516:669.715

И.Ю. Куприянова (Юго-Западный государственный университет, г.Курск)  
E-mail: nussizu@gmail.com

## Улучшение механических свойств алюминиевых сплавов под воздействием комплексных модификаторов

*Исследовано изменение механических свойств литейных сплавов на основе алюминия при обработке комплексными лигатурами. Показана перспективность применения сурьмы в качестве компонента комплексного модификатора силуминов. Приведены примеры исследований.*

**Ключевые слова:** силумины, механические свойства сплава, модифицирование.

*Variation of mechanical properties of cast alloys based on aluminum processing complex ligatures. It is shown that the use of antimony as a component of complex modifier of silumins. The article gives examples of research.*

**Keywords:** silumin alloy, mechanical properties, modification.

Для улучшения структуры и механических свойств промышленных сплавов на основе системы алюминий–кремний применяют различные технологические методы: регулируют режимы плавки и литья, изменяют условия кристаллизации отливок. При ускоренном охлаждении, например при литье в металлические формы под давлением, измельчаются присутствующие в структуре грубые хрупкие включения кремния и интерметаллические фазы, что позволяет повысить прочность и, особенно, низкую пластичность, присущую литейным алюминиевым сплавам. Но наиболее действенным фактором, определяющим благоприятное структурообразование силуминов, является модифицирование, т.е. измельчение структуры за счет введения в расплав перед его заливкой малых добавок модифицирующих элементов.

Самый распространенный модификатор силуминов – это металлический натрий (Na) и его соединения, надежно обеспечивающие измельчение важнейшей структурной составляющей этих сплавов – алюминиево-кремниевой эвтектики. К недостаткам обработки расплава натрием относятся получение не полностью модифицированной или перемодифицированной структуры, снижение жидкотекучести расплава, повышенная склонность расплава к газопоглощению, главный из них – это ограниченное время выдержки расплава после ввода модификатора (до 30 мин), что связано с испарением и окислением легкоплавкого натрия.

В связи с этим ведутся работы по выявлению возможности замены натрия и его соединений другими модификаторами. Обнадеживающие результаты исследователи получили при применении щелочно-земельных металлов, таких, например, как стронций (Sr) или сурьма (Sb). Подобно натрию, они вызывают измельчение алюминиево-кремниевой эвтектики и в то же время обеспечивают стабильный эффект модифицирования расплава, который сохраняется при длительном его выстаивании и многократном переплаве модифицированного сплава.

В России и за рубежом разработан ряд составов для введения стронция в расплав [1, 2]. Также разработаны сплавы, микролегированные добавками стронция, что существенно повышает их пластичность. Широкое применение стронция как модификатора промышленных алюминиево-кремниевых сплавов сдерживается по ряду причин.

Например, введение стронция требует повышения температуры расплава, что приводит к увеличению его газопоглощаемости, при этом наблюдается повышенная пористость, являющаяся главным недостатком силуминов, обработанных стронцийсодержащими модификаторами. Особенно сильно этот дефект проявляется при малых скоростях затвердевания отливок, например при литье в песчаные формы, что ограничивает использование стронция в качестве модификатора для производства литья ответственного назначения.

Проблема газовой пористости при модифицировании силуминов стронцием является особенно острой. Обычное рафинирование гексахлорэтаном затрудняется тем, что стронций активно взаимодействует с хлором. Можно рекомендовать дегазирование расплава хлорсодержащими препаратами до ввода стронция. Если он вводится на металлургическом заводе, то перед разливкой готового сплава предпочтительнее применять вакуумирование или продувку азотом.

На качество металла влияет и вид модификатора, т.е. вводится ли металлический стронций, его соли или сплавы в виде лигатуры. Эффект модифицирования стронцием зависит также и от способа плавки, вида плавильного оборудования. Так, угар стронция при плавке предварительно модифицированного сплава в газопламенных печах значительно выше, чем при плавке в индукционных или электрических. Кроме того, при плавке смешанной шихты, состоящей как из сплава, не содержащего стронций, так и из лома и отходов, которые имеют в своем составе стронций, следует иметь в виду соотношение масс шихтовых материалов без и с наличием в них модификатора. Это важно потому, что стронций, будучи модификатором длительного действия, остается в сплаве при продолжительных выдержках расплава и после многократных переплавов. Следует соблюдать осторожность и при вводе стронцийсодержащих составов в смешанную шихту при модифицировании натрием, так как несмотря на то, что по характеристикам модифицированной структуры совместное применение натрия и стронция представляется вполне допустимым, в некоторых работах [3] утверждается, что в присутствии стронция натрий вызывает сильное увеличение газонасыщенности металла.

Таким образом, хотя промышленное применение стронция перспективно и он является серьезным конкурентом принятого модификатора силуминов — натрия, сложность установления оптимальных технологических режимов плавки и литья стронцийсодержащих алюминиевых сплавов заставляет продолжать поиски более технологичных модификаторов длительного действия.

По имеющимся литературным данным, положительное модифицирующее влияние на структуру силуминов оказывает сурьма, поэтому в представленной работе рассматривалось использование добавок сурьмы для улучшения структуры и механических свойств силуминов.

Для исследования был выбран промышленный вторичный алюминиевый сплав АК5М7 (ГОСТ 2685–75). Плавку вели в электропечи сопротивления с использованием графитовых тиглей без

применения защитных атмосфер. Сурьму вводили в расплав при 730...750 °С в виде лигатуры (Al – 10 % Sb). Содержание сурьмы в сплаве изменяли в пределах 0,03...0,5 % мас. После выдержки расплава от 15 мин до 6 ч при температуре (720 ± 10) °С производили его разливку в песчаные и металлические формы (кокили) разного размера. Из отлитых заготовок вырезали образцы для определения их кратковременной и длительной (30 мин) горячей твердости, механических свойств ( $\sigma_b$ ,  $\delta$ ) при комнатной и повышенных температурах.

Макро- и микроструктурный анализы показали, что под действием добавок сурьмы частицы эвтектического кремния измельчаются, хотя по форме остаются пластинчатыми. При увеличении скорости кристаллизации длина пластинок уменьшается, форма приближается к глобулярной, но зависимость их размеров от условий охлаждения невелика. Следует отметить, что склонность к измельчению частиц кремния в (Al+Si)-эвтектике при увеличении скорости кристаллизации в присутствии добавок сурьмы значительно меньше, чем при модифицировании аналогичных сплавов стронцием.

Результаты сравнительных испытаний механических и жаропрочных свойств сплавов в литом и термообработанном состоянии приведены в табл. 1 и 2.

Из таблиц видно, что изменения в структуре (Al+Si)-эвтектики при обработке сурьмой обеспечивают удовлетворительные механические свойства сплавов в литом состоянии. Прочность сплавов с добавкой сурьмы 0,03...0,3 % несколько превосходит прочность образцов, модифицированных стронцием и отлитых в кокиль и, особенно, в песчаные формы. Также существенно повышаются и характеристики жаропрочности. Пластичность сплавов в литом состоянии практически не изменяется. После термообработки по режиму Т6 (закалка в воде с (515±5) °С, старение при 200 °С в течение 6 ч) выделения кремния значительно глобулизируются и пластичность сплава возрастает (см. табл. 2)

Оценивая с помощью микроанализа пористость отливок, полученных из сплавов, обработанных сурьмой в разных условиях, можно отметить, что во всех случаях плотность их выше, чем при введении натрия или стронция. Даже при самых малых скоростях охлаждения в интервале кристаллизации (отливка в песчаные формы) микроструктура сплавов с оптимальными добавками сурьмы остается такой же плотной, как и у немодифицированных образцов (микропористость не выше 1 балла).

Модифицирующий эффект сурьмы сохранялся в расплаве длительное время (до 7 ч). К достоинствам обработки силуминов сурьмой следует отнести также технологичность ввода модификатора, удобство дега-

Таблица 1

**Механические и жаропрочные свойства отливок из сплава АК5М7, обработанного модификаторами длительного действия**

Исследованный сплав	$\sigma_b$ , МПа	НВ, МПа	$\delta$ , %	НВ, МПа	Время выдержки $\tau$ , ч	НВ, МПа	Время выдержки $\tau$ , ч
	Температура испытаний, °С						
	20		250		300		
Немодифицированный	160/130	980/980	0,5/0	300/300	100/90	240/240	80/80
Модифицированный 0,06 % Sr	180/135	1010/1000	0,6/0,5	375/270	120/85	255/250	95/90
Модифицированный 0,03 % Sb	180/145	1010/1000	0,7/0,5	375/370	120/100	255/250	95/90
Модифицированный 0,1 % Sb	185/160	1020/1020	0,8/0,6	380/375	145/135	270/265	110/105
Модифицированный 0,3 % Sb	182/155	1010/1020	0,7/0,5	375/370	140/130	260/255	105/100

Примечание. В числителе дроби указаны значения для образцов, отлитых в кокиль, в знаменателе — в песчаную форму.

Таблица 2

**Механические свойства сплава АК5М7, модифицированного добавками сурьмы и стронция после термообработки по режиму Т6**

Исследованный сплав	Механические свойства		
	$\sigma_b$ , МПа	НВ, МПа	$\delta$ , %
Немодифицированный	280	1150	0,5
Модифицированный 0,06 % Sr	290	1150	1,2
Модифицированный 0,3 % Sb	295	1150	1,0

зации расплава, более высокую жидкотекучесть и небольшое шлакообразование. При этом обеспечивается повышение прочностных характеристик на 15...23 % и жаропрочности на 40...50 %.

Подтверждается возможность использования добавок сурьмы (до 0,3 %) в качестве модификатора длительного действия в силуминах.

Как показали исследования, при введении в силумины добавок сурьмы обеспечивается измельчение иглообразных частиц эвтектического кремния, повышается плотность отливок, что существенно улучшает их пластичность и прочностные свойства, особенно при повышенных температурах. Эти добавки не приводят к возникновению газовой пористости даже при литье с малыми скоростями затвердевания (массивные отливки в песчаные формы). Структура, а следовательно, и свойства отливок менее чувствительны к

условиям охлаждения, что важно для деталей сложной конфигурации.

Но в то же время добавки сурьмы могут вызвать укрупнение зерна  $\alpha$ -твердого раствора при литье [3]. Для предотвращения подобных негативных явлений возможно использование комплексных лигатур, воздействующих не только на эвтектику, но и на другие составляющие промышленных алюминиевых сплавов (в том числе и на твердый раствор).

Для обработки расплавов-силуминов такими комплексными модификаторами перспективны лигатуры Al-Sr-Ti-B и Al-Sb-Zi-B. Совместные воздействия модифицирующих добавок обеспечивают существенное повышение прочностных и пластических свойств сплавов за счет благоприятных условий структурообразования отливок. Положительное влияние сурьмы и стронция на формирование эвтектической составляющей усиливается введением циркония, бора и титана, сочетание которых способствует измельчению зерна  $\alpha$ -твердого раствора и более равномерному распределению ( $\alpha$ -Al в алюминиево-кремниевой эвтектике). Кроме того, их растворение в алюминии вызывает упрочнение твердого раствора. Добавки бора также благоприятствуют упрочнению структуры, укрепляют границы зерен, что обеспечивает повышение прочности сплава и стабильность механических свойств, особенно при повышенных температурах эксплуатации отливок.

В работе также рассмотрено влияние таких комплексных модификаторов на свойства силуминов (табл. 3).

Отливки из обработанного лигатурами сплава и отдельно отлитые в кокиль стандартные образцы под-

Сравнительные механические свойства сплава АЛ4, обработанного лигатурами разного состава

Лигатура	Отдельно отлитый образец			Образец, вырезанный из отливки		
	$\sigma_B$ , МПа	НВ, МПа	$\delta$ , %	$\sigma_B$ , МПа	НВ, МПа	$\delta$ , %
Al-Sb-B-Zr (5 % Sb)	350	910	5,4	245	900	3,4
Al-Sb-B-Zr (10 % Sb)	358	950	4,9	258	930	3,5
Al-Sb-Zr (10 % Sb)	345	920	5,2	252	920	3,6
Al-Sr-Ti-B	300	880	4,2	220	850	3,2
Al-Sr-Ti	320	900	3,8	230	890	3,0
Al-Sr-B	280	890	3,0	240	880	2,8

вергались термической обработке по режиму Т6: закалка в воду после нагрева ( $535 \pm 5$ ) °С и искусственное старение при ( $175 \pm 5$ ) °С в течение 8 ч. Механические свойства сплава (предел прочности, твердость, относительное удлинение) определяли по данным испытаний пяти образцов, отдельно отлитых в кокиль, а также вырезанных из отливок после обработки расплава лигатурой каждого состава. Заливку производили при ( $720 \pm 10$ ) °С через 1...3 ч после операции модифицирования.

Как следует из данных табл. 3, механические свойства сплава, модифицированного лигатурой Al-Sb-Zr-B, существенно выше, чем после обработки стронциевой лигатурой.

Если средние значения предела прочности и относительного удлинения сплава, обработанного стронцийсодержащими лигатурами, для кокильных образцов составляют  $\sigma_B = 300$  МПа,  $\delta = 3,6$  %, а для вырезанных из отливок –  $\sigma_B = 230$  МПа и  $\delta = 3$  %, то модифицирующая обработка комплексной лигатурой Al-Sb-Zr-B позволяет получить на кокильных образцах  $\sigma_B = 354$  МПа,  $\delta = 5,1$  %, а на вырезанных из отливок –  $\sigma_B = 252$  МПа и  $\delta = 3,4$  %.

Твердость сплава мало зависит от состава лигатуры. При этом значения показателей прочности и пластичности сохраняются при длительном выстаивании расплава, превышающем 2 ч.

Определенная спектральным анализом усваиваемость модификаторов составляет 85...95 % (по основному модификатору лигатуры).

Влияние на угар модификаторов из жидкого сплава титана и борида титана массой 3 кг исследовали при выстаивании расплава в тиглях при 750 °С и 730 °С. В обоих случаях установлено, что препараты, обеспечивающие измельчение дендритов, не влияют на скорость выгорания модификатора.

Таким образом, применение модификаторов длительного действия в виде комплексных лигатур для обработки промышленных алюминиевых сплавов дает возможность существенно улучшить свойства отливок, обеспечивая при этом стабильность результатов крупносерийного и массового производства литья после многократных переливов и переплавов силюминов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2016112 РФ. Способ модифицирования алюминиевых сплавов /Д.М. Горбунов, А.В. Новиков, М.Ю. Новомейский, Ю.Д. Новомейский. 1994.
2. Ганиев И.Н., Пархуттик П.А., Вахобов А.В. и др. Модифицирование силюминов стронцием / Под ред. К.В. Горева. Минск: Наука и техника, 1985. 143 с.
3. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов; пер. с англ. М., 1979. 640 с.

УДК 669.15.621.785.52

Л.И. Рослякова (Юго-Западный государственный университет, г. Курск),  
И.Н. Росляков (Курская академия государственной и муниципальной службы)  
E-mail: roslyakova.rli@yandex.ru

## Диффузионные и кинетические процессы на поверхности стали при цементации

*Проведен анализ процессов, происходящих на поверхности стали при цементации. Показано, что скорость поглощения адсорбата поверхностью металла определяется скоростью диффузии в газовой фазе.*

**Ключевые слова:** цементация, химико-термическая обработка, хемосорбция, диффузия.

*The analysis of the processes occurring on the surface of steel during cementation. It has been shown that the rate of absorption of adsorbate metal surface determined by the speed of diffusion in the gas phase.*

**Keywords:** cementation, chemical heat treatment, chemical adsorption, diffusion.

Важной стадией процесса химико-термической обработки металла, в частности цементации, является химическая реакция на поверхности с одновременной адсорбцией ионов (хемосорбция). Накопление на поверхности насыщаемого металла вследствие ионного взаимодействия происходит из-за того, что поверхностная энергия стремится к минимуму.

Связь между величиной адсорбции  $\Gamma$  и поверхностным натяжением  $\delta$  описывается известным уравнением Гиббса

$$\Gamma = -\frac{\partial \delta}{\partial \mu_i}, \quad (1)$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал данного ( $i$ -го) компонента.

Если насыщение производится одним компонентом (углеродом), то  $\partial \mu_i = RT \frac{\partial a_C}{a_C}$ , тогда величину адсорбции углерода можно представить следующим образом:

$$\Gamma = -\frac{\partial \delta a_C}{\partial a_C RT}, \quad (2)$$

где  $a_C$  – термодинамическая активность углерода в твердом растворе, контактирующим с насыщающей атмосферой;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Известно, что термодинамическая активность компонента в растворе связана с его концентрацией  $C_i$  выражением  $a_i = f C_i$ , где  $f$  – коэффициент активности. Для разбавленных растворов, каковым является аустенит, насыщаемый углеродом,  $f = 1$ , поэтому можно записать

$$\Gamma = -\frac{C_C \partial \delta}{RT \delta C_C}, \quad (3)$$

где  $C_C$  – концентрация углерода.

Величина  $-\frac{\partial \delta}{\partial C_C} = G_C$  – поверхностная активность адсорбирующего вещества (углерода), которая

характеризует способность этого вещества понижать поверхностную энергию при адсорбции.

Не вся поверхность насыщаемого металла способна присоединять к себе атомы адсорбата из внешней среды, а лишь часть поверхности, называемая активными центрами (или комплексами). Общая скорость реакции на поверхности металла определяется числом молей активированных комплексов на единицу объема, которые разлагаются в единицу времени, поэтому согласно теории абсолютных скоростей реакций можно записать

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{KT}{h} C^+, \quad (4)$$

где  $\frac{KT}{h} = K^*$  – константа скорости реакции ( $K$  – постоянная Больцмана,  $h$  – постоянная Планка);  $C^+$  – концентрация активного комплекса.

Скорость хемосорбции на однофазной поверхности будет зависеть от количества адсорбирующего вещества в насыщающей среде и от количества активных центров на поверхности, способных реагировать с атомами адсорбата (присоединять их к себе):

$$W_a = K_a C \theta^*, \quad (5)$$

где  $K_a$  – константа скорости хемосорбции;  $C$  – концентрация адсорбата;  $\theta^*$  – доля поверхности, занятая активными центрами (комплексами).

Сравнивая уравнения (4) и (5) и принимая за концентрацию активных комплексов концентрацию адсорбирующего вещества, соответствующую величине адсорбции, т.е.  $C^+ = C = \Gamma$ , получаем выражение для скорости реакции на поверхности

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{KT}{h} \Gamma \theta^*. \quad (6)$$

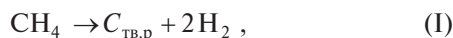
Степень заполнения поверхности можно оценить по уравнению Ленгмюра

$$\theta^* = \frac{K^* P}{1 + K^* P}, \quad (7)$$



где  $K^*$  – константа скорости реакции;  $P$  – давление адсорбата.

При насыщении стали углеродом из газовой среды основной реакцией на поверхности является



константа скорости которой будет определяться выражением

$$K_I^* = \frac{P_{\text{H}_2}^2 a_C}{P_{\text{CH}_4}}, \quad (\text{II})$$

где  $P_{\text{H}_2}$  и  $P_{\text{CH}_4}$  – парциальные давления компонентов газовой атмосферы;  $a_C$  – термодинамическая активность углерода в твердом растворе.

Поскольку реакции на поверхности стали носят обратимый характер, результирующая скорость будет равна разнице между скоростью прямой и обратной реакции, т.е. для реакции (I) скорость будет равна

$$\vartheta = \bar{\vartheta} - \bar{\vartheta}' = K^{*'} P_{\text{CH}_4} - K^{*''} P_{\text{H}_2}^2 a_C, \quad (\text{8})$$

где  $K^{*'}$ ,  $K^{*''}$  – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно.

Очевидно, что существует связь между скоростью реакции (I) и термодинамической константой равновесия. Если степень заполнения поверхности адсорбируемым веществом можно представить через термодинамическую активность (по аналогии с уравнением (7)), т.е.

$$\theta^* = \frac{K^* P}{1 + K^* a_C}, \quad (\text{9})$$

то уравнение (6) будет отражать связь между кинетической и термодинамикой поверхностной реакции при науглероживании стали.

Легирующие элементы, находящиеся в твердом растворе легированной стали, влияют на величины  $\Gamma$  и  $a_C$ , что отражается на кинетике насыщения стали углеродом. В твердых растворах железа величина термодинамической активности снижается под воздействием Cr, Mo, Ti, V и других элементов, что уменьшает скорость цементации сталей, легированных этими элементами [1–4].

Для анализа процессов, протекающих на поверхности раздела, необходимо также учесть массоперенос исходных продуктов из объема внешней среды, содержащей адсорбент, к границе раздела и продуктов реакции в обратном направлении. Степень влияния процессов переноса на скорость реакции зависит от температуры, давления и скорости потока газа.

Различают диффузионные (внешние) и кинетические (поверхностные) процессы в насыщающей сфере. Скорость переноса вещества и объема к поверхности металла за счет диффузии

$$\vartheta_g = \beta(C - C'), \quad (\text{10})$$

а скорость реакции на поверхности (в кинетической области)

$$\vartheta_k = K^* C', \quad (\text{11})$$

где  $\beta$  – коэффициент массопередачи;  $C$ ,  $C'$  – концентрации реагирующего вещества в объеме и у поверхности соответственно.

При равенстве количества вещества, расходуемого вследствие реакции (поглощаемого металлом) и доставляемого к поверхности из объема среды, т.е. при  $\vartheta_g = \vartheta_k$ , получается

$$\beta(C - C') = K^* C', \quad (\text{12})$$

отсюда

$$C' = \frac{\beta C}{\beta + K^*}. \quad (\text{13})$$

Коэффициент массопередачи определяется выражением

$$\beta = \frac{D}{\Delta}, \quad (\text{14})$$

где  $D$  – коэффициент диффузии атомов адсорбата в газе;  $\Delta$  – приповерхностный слой газа, в котором происходит диффузия.

Скорость насыщения металла атомами адсорбата из газовой сферы можно оценить с помощью выражения

$$\vartheta_k = \frac{K^* \beta}{K^* + \beta} C = K^{**} C, \quad (\text{15})$$

где  $K^{**}$  – константа скорости суммарного процесса.

Величина, обратная  $K^{**}$ , называется сопротивлением ходу реакции, при этом

$$\frac{1}{K^{**}} = \frac{1}{K^*} + \frac{1}{\beta}, \quad (\text{16})$$

где  $1/K^*$  – кинетическое сопротивление;  $1/\beta$  – диффузионное сопротивление  $1/\beta = D/\Delta$ .

Если  $K^* \gg \beta$ , то согласно (12)

$$C' = \frac{\beta}{K^*} \ll C, \quad (\text{17})$$

т.е. скорость поглощения адсорбата поверхностью металла определяется скоростью диффузии в газовой фазе (скоростью подвода вещества к поверхности). Если  $K^* \ll \beta$ , а  $C' = C$ , то скорость процесса определяется истинной кинетикой химической реакции на поверхности и не будет зависеть от условий диффузии в газовой сфере.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Росляков И.Н. Механизм и особенности образования диффузионного слоя при науглероживании с применением термоциклирования для стали 18ХГТ // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 5 (65). С. 31–33.
2. Некоторые аспекты формирования износостойких карбидосодержащих слоев в сталях, подвергнутых цементации / В.Н. Гадалов, С.Г. Емельянов, Н.А. Кореньский, Н.М. Игнатенко, Л.А. Желанова // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 1 (46). С. 76–81.
3. Термодинамические расчеты взаимодействия углеродосодержащих атмосфер со сталью при цементации / И.Н. Росляков, Л.И. Рослякова, Д.В. Колмыков, Е.Н. Коробов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 4 (76). С. 42–43.
4. Росляков И.Н. Влияние легирующих элементов на стабильность цементации при науглероживании стали // Технология металлов. 2010. № 7. С. 9–14.

УДК 621.791

Б.А. Семенихин, Л.П. Кузнецова  
(Юго-Западный государственный университет, г. Курск)  
E-mail: borisss@bk.ru

## Композиционные гальванические покрытия на основе железа и порошков, полученных методом электроэрозионного диспергирования из отходов твердых сплавов

*Представлены результаты исследований восстановления и упрочнения деталей машин композиционными гальваническими покрытиями на основе железа с применением в качестве дисперсной фазы порошков, полученных методом электроэрозионного диспергирования из отходов твердых сплавов марок BK8 и T15K6. Показано увеличение относительной износостойкости композиционных гальванических покрытий по сравнению с простыми железными гальваническими покрытиями.*

**Ключевые слова:** композиционные гальванические покрытия, железо, порошок, электроэрозионное диспергирование, отходы твердых сплавов, электролит, дисперсная фаза.

*Results of researches of restoration and hardening of details of cars by composite galvanic coverings on the basis of iron with application as a disperse phase of the powders received by a method of electroerosive dispersing from a scraps of rigid alloys of the BK8 and T15K6 brands are presented. The increase in relative wear resistance of composite galvanic coverings in comparison with simple iron galvanic coverings is shown.*

**Keywords:** composite galvanic coverings, iron, powder, electroerosive dispersing, scraps of rigid alloys, electrolyte, disperse phase.

Одним из наиболее универсальных и гибких методов восстановления и упрочнения деталей машин, работающих в условиях интенсивного изнашивания, является нанесение композиционных гальванических покрытий (КГП).

Суть метода осаждения КГП заключается в том, что вместе с металлом из гальванической ванны на детали осаждают различные порошки: оксиды, карбиды, бориды или сульфиды, а также порошки полимеров, металлов и др. Включение дисперсных материалов в металлическую матрицу значительно изменяет свойства покрытий, а главное, повышает их износостойкость, антифрикционные характеристики, термическую и коррозионную стойкость, что создает предпосылки для широкого применения покрытий в самых разнообразных устройствах. Практические примеры реализации технологии осаждения КГП показали, что гальванические покрытия с дисперсной фазой обладают уникальными свойствами и могут быть использованы для решения разнообразных задач. Метод отличается сравнительной простотой нанесения покрытий непосредственно на детали, низкой себестоимостью, возможностью автоматизации технологического процесса, незначительным влиянием покрытий на свойства материала деталей [1].

КГП получают различными способами, но наиболее часто — из гальванической ванны. В ванну заливают электролит, засыпают порошок, перемешивают, устанавливают аноды, закрепляют на катоде деталь;

дисперсную фазу поддерживают во взвешенном состоянии или транспортируют к катоду. При пропускании через суспензию электрического тока на детали образуется покрытие [1].

КГП можно получить из большинства известных электролитов, но наиболее легко они образуются из электролитов меднения, серебрения, никелирования и железнения.

При восстановлении и упрочнении деталей машин наиболее широко используются хромирование и железнение. При хромировании могут быть наращены покрытия толщиной до 0,2...0,5 мм, а при железнении — 1,0...1,5 мм и даже более. Таким образом, процесс железнения обеспечивает возможность восстановления деталей машин практически при любой величине их износа. Именно поэтому железнение нашло более широкое применение в ремонтном производстве для восстановления изношенных деталей, чем хромирование.

Процесс железнения обладает хорошими технико-экономическими показателями: низкой стоимостью исходных материалов, высоким (85...95 %) выходом металла по току, высокой (0,2...0,5 мм/ч) скоростью осаждения железа, возможностью в широких пределах изменять свойства покрытий (микротвердость 1600...7800 МПа) в зависимости от их назначения, что обуславливает универсальность процесса, низкой себестоимостью и технологической простотой восстановления деталей [2]. Но наряду с положительными сторонами железнение имеет и ряд

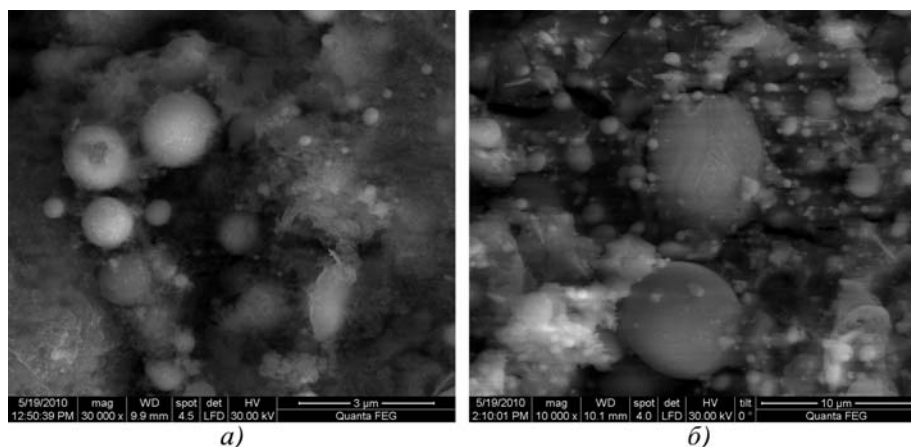


Рис. 1. Частицы порошка:  
а – VK8; б – T15K6

недостатков, главными из которых являются недостаточная прочность и износостойкость железных покрытий, особенно в условиях абразивного изнашивания тяжело нагруженных деталей машин.

Одним из вариантов повышения прочности и износостойкости железных покрытий является получение КПП на основе железа, включающих твердые износостойкие порошки.

Среди порошковых материалов, обладающих высокой твердостью и стойкостью к абразивному износу, наиболее перспективны порошки систем WC-Co, WC-TiC-Co и WC-TiC-TaC-Co, являющиеся основой спеченных твердых сплавов групп ВК, ТК и ТТК, переработка отходов и дальнейшее использование которых в настоящее время актуальны.

Промышленные способы получения порошков из отходов твердых сплавов имеют ряд недостатков: крупнотоннажность, энергоемкость, большие производственные площади, а также экологические про-

блемы. В настоящее время одним из наиболее прогрессивных методов получения порошков из отходов спеченных твердых сплавов, отличающихся невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса, является метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) [3].

Процесс ЭЭД представляет собой разрушение токопроводящего материала в результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами [4]. В зоне разряда под действием высоких температур происходят нагрев, расплавление и частичное испарение металла. Под

действием сил, развивающихся в канале разряда, жидкий и парообразный материалы выбрасываются из зоны разряда в рабочую среду, окружающую его, и застывают в ней с образованием отдельных каплеобразных частиц твердого сплава.

Исследованы процессы получения порошков из отходов спеченных твердых сплавов марок ВК8 и T15K6 и их применение в качестве дисперсной фазы при нанесении КПП на детали машин.

Порошки, полученные методом ЭЭД из отходов спеченных твердых сплавов, состоят из частиц, имеющих правильную сферическую или эллиптическую форму (рис. 1). Гранулометрический состав порошка представлен на рис. 2.

Отличительными особенностями процесса получения порошков методом ЭЭД являются сверхбыстрая кристаллизация из расплавленного состояния и последующая быстрая закалка, что отвечает условиям

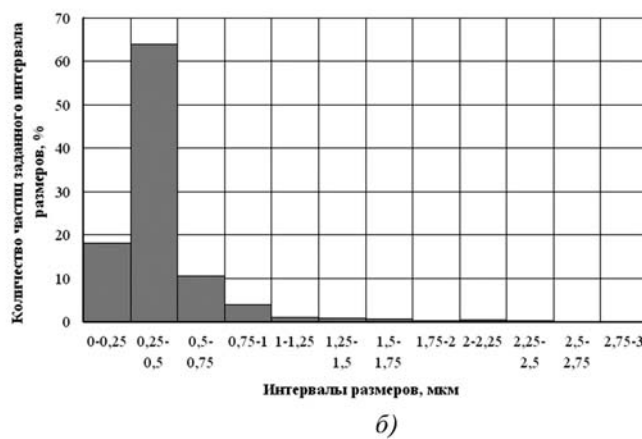
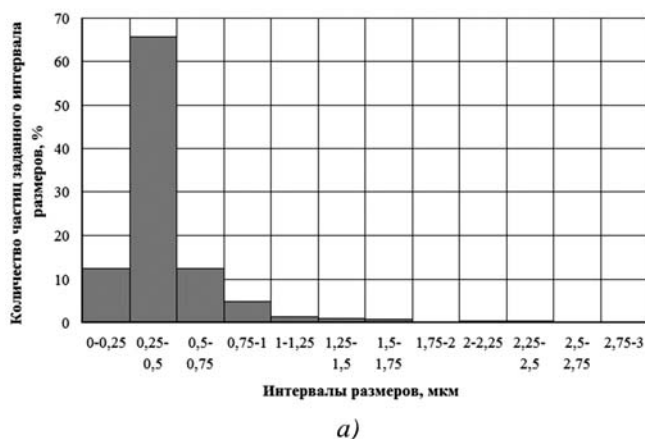


Рис. 2. Гранулометрический состав порошков:  
а – VK8 (средний размер частиц – 0,454 мкм); б – T15K6 (средний размер частиц – 0,418 мкм)

**Микротвердость твердых сплавов, HV 0,1**

Материал	ВК8	T15K6
Порошок, полученный методом ЭЭД	1900	2300
Исходный твердый сплав	1540	1850

метастабильной кристаллизации с быстрым охлаждением, поэтому полученные порошки имеют искаженные кристаллические решетки.

Полученные порошки обладают большей микротвердостью, чем исходные сплавы (см. таблицу). Увеличение микротвердости порошков объясняется высокой скоростью охлаждения, образованием метастабильных фаз и искажениями кристаллических решеток.

Возможность применения порошков, полученных методом ЭЭД из отходов спеченных твердых сплавов, в качестве дисперсной фазы при нанесении КГП обусловлена следующими их свойствами: сферической или эллиптической формой частиц; агрегативной устойчивостью в состоянии суспензии; высокими микротвердостью, дисперсностью, смачиваемостью, сорбционной способностью; возможностью вводить порошки в электролит без дополнительной очистки, получать порошки непосредственно в гальванической ванне и совмещать процесс ЭЭД с процессом электроосаждения.

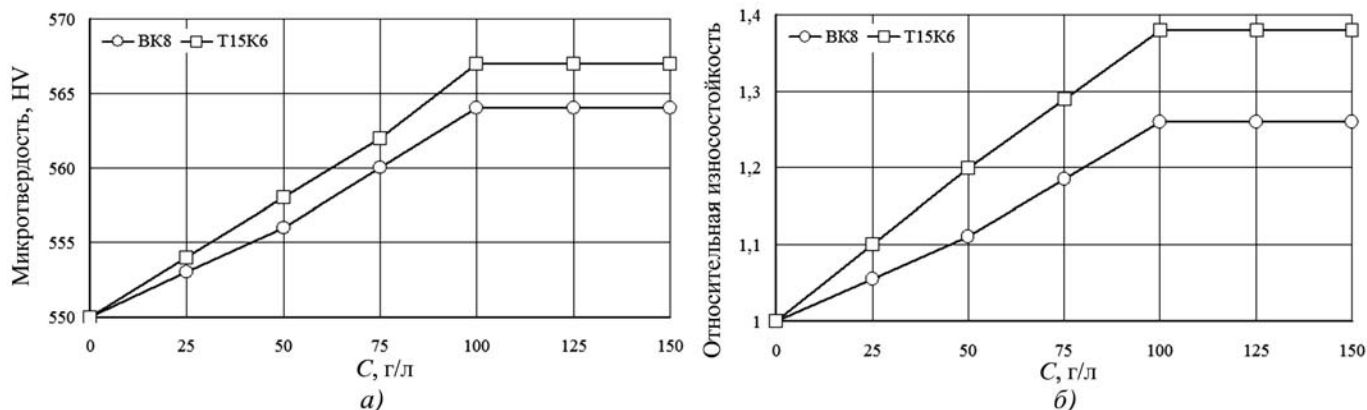
Для получения КГП на основе железа использовался простой хлористый среднеконцентрированный электролит железнения (хлористое железо ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) – 300 г/л, соляная кислота ( $\text{HCl}$ ) – 0,8...1,5 г/л). В приготовленный электролит вводили небольшими порциями и тщательно перемешивали порошок, полученный методом ЭЭД из отходов твер-

дых сплавов ВК8 и T15K6 при следующих параметрах установки ЭЭД: рабочая жидкость – дистиллированная вода, напряжение на электродах – 120 В, емкость разрядных конденсаторов – 5 мкФ, частота следования импульсов – 1000 Гц. Нанесение покрытий осуществляли при температуре ванны 70 °С; плотности катодного тока 50 А/дм<sup>2</sup>; концентрации порошка в электролите – 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150 г/л. Ввиду того что размер частиц порошка в суспензии до 1,0 мкм, достаточно предварительного перемешивания суспензии перед осаждением покрытия и необходимость в постоянном направленном перемещении частиц к катоду отсутствует. Электролит-суспензия с частицами такого размера кинетически устойчив и из технологических соображений наиболее пригоден для получения КГП [5].

Установлено, что микротвердость КГП на основе железа с использованием в качестве дисперсной фазы порошков, полученных методом ЭЭД из отходов спеченных твердых сплавов марок ВК8 и T15K6, значительно выше микротвердости железных гальванических покрытий (550 МПа). Причем микротвердость КГП с добавлением порошка сплава T15K6 несколько выше, чем с добавлением порошка сплава ВК8, поскольку сам порошок сплава T15K6 имеет большую микротвердость, чем порошок сплава ВК8 (рис. 3, а).

Относительная износостойкость КГП выше износостойкости простых железных покрытий, принятой за единицу. Причем относительная износостойкость КГП с добавлением порошка сплава T15K6 выше, чем с добавлением порошка сплава ВК8 (рис. 3, б). Изменение относительной износостойкости обоих видов покрытий хорошо коррелирует с изменением их твердости.

В результате проведенных исследований установлено, что применение при восстановлении и упроч-



**Рис. 3.** Зависимости микротвердости (а) и относительной износостойкости (б) КГП от концентрации порошка в электролите

нении деталей машин композиционных гальванических покрытий на основе железа и порошков, полученных методом ЭЭД из отходов спеченных твердых сплавов марок ВК8 и Т15К6, позволяет повысить износостойкость покрытий и вместе с тем увеличить их ресурс.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение, 1990. 240 с.
2. Семенихин Б.А., Кузнецова Л.П. Использование порошков твердых сплавов в качестве дисперсной фазы при восстановлении деталей автомобиля железнением // Известия

Юго-Западного государственного университета. Сер. Техника и технологии. 2012. № 2. Ч. 1. С. 120–122.

3. Исследование производительности процесса получения порошков методом электроэрозионного диспергирования / Е.В. Агеев, Б.А. Семенихин, Е.В. Агеева, Р.А. Латыпов // Известия Курского государственного технического университета. 2010. № 4 (33). С. 76–82.

4. Немилов Е.Ф. Электроэрозионная обработка материалов. Л.: Машиностроение, 1983. 160 с.

5. Семенихин Б.А., Кузнецова Л.П., Латыпов Р.А. Восстановление и упрочнение деталей автотракторной техники композиционными гальваническими покрытиями с использованием порошков твердых сплавов, полученных электроэрозионным диспергированием // Труды ГОСНИТИ. 2012. Т. 109. Ч. 2. С. 57–60.

УДК 658.562.44: 621.7.092

М.Л. Сторублев (Юго-Западный государственный университет, г. Курск)  
E-mail: max100rublev@yandex.ru

## Повышение управляемости технологических процессов нанесения гальванических покрытий\*

*Представлена методика повышения управляемости технологических процессов. Выполнено моделирование процессов электролитического хромирования и меднения в стационарной ванне, для которых определены управляющие параметры, назначены допуски на параметры процессов, выполнена оценка гибкости процессов по времени.*

**Ключевые слова:** управляемость, технологический процесс, математическая модель, теория чувствительности, гибкость.

*The technique of increase of controllability of the technological processes is presented in article. Modeling of processes of electrolytic chromium plating and copper plating in a stationary bathtub for which operating parameters are determined is executed, admissions are appointed to parameters of processes, the assessment of flexibility of processes on time is executed.*

**Keywords:** controllability, technological process, mathematical model, sensitivity theory, flexibility.

### Введение

За последнее время на машиностроительных предприятиях внедряют *интегрированные системы менеджмента* (ИСМ), что обусловлено развитием определенных тенденций в области управления качеством и позволяет предприятиям получать выгоды и преимущества (престиж, повышение производительности, повышение конкурентоспособности предприятия и др.) [1].

При управлении качеством продукции особое внимание следует уделять основным процессам

ИСМ, определяющим результативность деятельности организации, таким как *технологические процессы* (ТП), регулирование которых обеспечивает заданные качество и количество выпускаемой продукции.

Для эффективного управления ТП необходимо понимание взаимосвязи между входными и выходными параметрами процессов, все ТП должны быть хорошо изученными и управляемыми. Необходимо точно установить, какие входные параметры ТП влияют на показатель качества ТП (выходные параметры). Знание зависимости между выходными и входными параметрами ТП необходимо для управления качеством ТП в целях достижения заданных значений показателей качества ТП.

Согласно [2] объект называется управляемым, если существует *управляющее воздействие*, которое пе-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-2554.2013.8.

реводит его из начального состояния в заданное, конечное, состояние за конечное время  $\Delta t$ .

Вся совокупность входных параметров ТП включает как изменяемые, так и неизменяемые входные параметры, часть из которых является управляющими (характеристики сырья, заготовки, параметры ТП, характеристики и параметры оборудования и т.д.) Учесть все входные параметры ТП зачастую невозможно, и тогда приходится ограничиваться только частью наиболее значимых. Повышение управляемости ТП заключается в определении входных параметров, оказывающих наибольшее влияние на показатели качества ТП, и установлении зависимости между ними.

В случае когда входные и выходные параметры ТП являются параметрами размерных связей, назначение допусков на входные параметры (решение проектной задачи) выполняется в результате решения размерных цепей. Но для многих технологических процессов входные и/или выходные параметры не являются параметрами размерных связей, что требует разработки методического обеспечения для обеспечения и повышения их управляемости.

В машиностроении для восстановления изношенных деталей, защиты деталей от коррозии, для повышения их износостойкости, поверхностной твердости и т.д. широко используются гальванические покрытия. Для электролитических процессов нанесения металлических покрытий выходными параметрами (показателями качества ТП) являются толщина полученного слоя, прочность сцепления и т.д., а входными параметрами — концентрация химических элементов электролитического раствора, катодная плотность тока, межэлектродное расстояние и т.д.

Для всех видов покрытий установлены требования к внешнему виду и, при необходимости, к специальным свойствам [3–8]. Одним из основных показателей качества гальванических покрытий является толщина покрытия, которая не бывает одинаковой по всей поверхности, что подтверждено результатами исследований и анализа литературных источников. Значения толщины гальванических покрытий должны находиться в пределах установленного допуска либо быть не менее установленного значения. В первом случае получают так называемую "размерную деталь", требования к точности изготовления которой являются более жесткими, так как от полученного размера зависит способность как самой детали, так и всего изделия выполнять свое служебное назначение. Во втором случае получением заданной толщины стремятся обеспечить защитные свойства, поверхностную твердость, износостойкость детали и т.д. Помимо требований, предъявляемых к защитным, декоративным и другим свойствам гальванических покрытий, одним из основных требований, предъявляемых к качеству гальваниче-

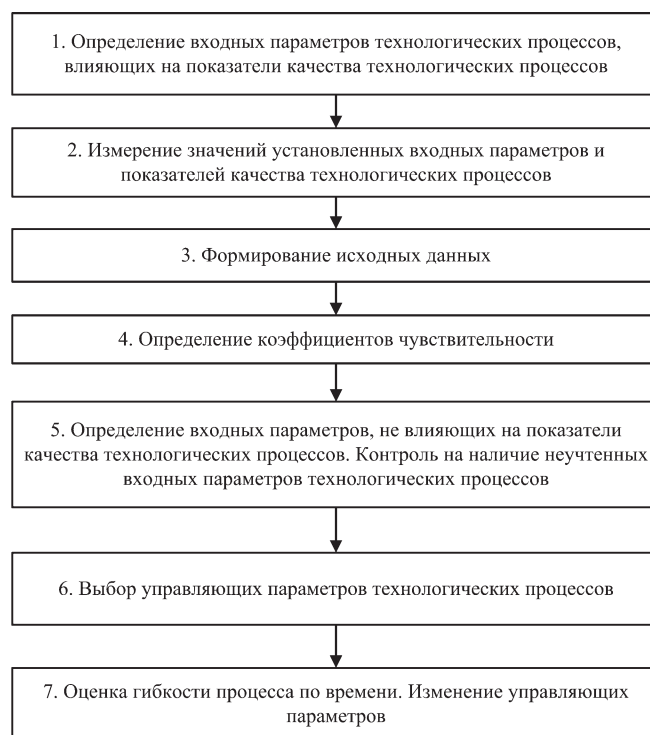
ских покрытий, является равномерность распределения осадка металла, т.е. одинаковая толщина покрытия по всей покрываемой поверхности. Неравномерность покрытия приводит к дополнительному расходу электроэнергии и осаждаемого металла.

Для получения заданной толщины покрытия за определенный промежуток времени необходимо определить, какие параметры и в какой степени влияют на скорость и равномерность осаждения покрытия и, соответственно, на толщину полученного слоя.

### Методика повышения управляемости технологических процессов

На первом этапе методики (рис. 1) для определения совокупности входных параметров, влияющих на показатели качества ТП, используются мнения экспертов (при этом принимаются во внимание мнения всех привлеченных экспертов в полном объеме), данные литературных и интернет источников. Формируется совокупность входных параметров ТП (входов, управляющих воздействий, ресурсов), каждый из которых анализируется на предмет принадлежности к факторам помех или управляемым факторам (сигнальные факторы, факторы проектирования) [9–11] и выходных параметров — показателей качества ТП.

На втором этапе выполняется измерение значений входных параметров и показателей качества ТП. При



Методика повышения управляемости технологических процессов

реализации этапа необходимо точно определять, какое сочетание значений входных параметров ТП соответствует полученному значению *показателей качества* (ПК). Перед началом и в ходе ТП определяются значения входных параметров, по окончании ТП – значения показателей качества.

Возможны следующие варианты формирования исходных данных (этап 3): значения отклонений (приращений) входных параметров и показателей качества ТП определяются как разности между номинальным значением параметра и измеренным; значения отклонений (приращений) входных параметров и показателей качества ТП определяются как разности между результатами последовательных измерений либо через измерение [12–14].

Число полученных отклонений (приращений) по каждому из входных параметров и показателю качества ТП должно быть больше, чем число всех входных параметров ТП.

Учитывая, что  $Z = \{z_k, k = 1, \dots, m\}$ , где  $m$  – число всех входных параметров ТП;  $Y = \{y_j, j = 1, \dots, n\}$ , где  $n$  – число выходных параметров ТП (показателей качества ТП), для определения коэффициентов чувствительности (этап 4) необходимо решить систему линейных уравнений

$$\Delta Z A = \Delta Y, \quad (1)$$

где  $\Delta Z$  – матрица ( $M \times M$ ) значений отклонений входных параметров в измерениях;  $\Delta Y$  – вектор-столбец ( $M$ ) значений отклонений показателя качества ТП;  $A$  – вектор-столбец ( $M$ ) коэффициентов чувствительности.

Решением полученной системы линейных уравнений (1) являются коэффициенты чувствительности  $a_k$ , на основании которых составляется выражение, определяющее зависимость между изменениями (отклонениями) значений показателей качества и изменениями (отклонениями) значений входных параметров ТП

$$\Delta y = a_1 \Delta z_1 + a_2 \Delta z_2 + \dots + a_m \Delta z_m. \quad (2)$$

Для определения входных параметров, не влияющих на показатель качества ТП, выполняется анализ полученных значений коэффициентов чувствительности  $a_1, \dots, a_m$ . Если значение коэффициента чувствительности  $k$ -го входного параметра  $a_k = 0$ , то данный параметр не влияет на выбранный показатель качества ТП и исключается из рассмотрения.

Обязательное условие выполнения пятого этапа методики: число полученных отклонений по каждому из входных параметров и соответствующему показателю качества ТП должно быть больше, чем число всех входных параметров ТП, выявленных на этапе 1. Это усло-

вие является обязательным для осуществления контроля на наличие неучтенных входных параметров.

Для выполнения контроля на наличие неучтенных входных параметров ТП решение (2) осуществляется заново с не использованными ранее значениями входных параметров ТП. В результате расчета получается значение отклонения показателя качества  $\Delta y^*$ . На основании рассчитанных значений отклонений показателя качества определяются значения самого показателя качества  $y^*$ .

Если значения  $y$  и  $y^*$  совпадают, то учитываются все входные параметры, от которых зависит показатель качества ТП. В случае их несовпадения следует установить недостающие входные параметры, влияющие на показатель качества ТП, и повторить все описанные выше этапы. Так как добиться полного совпадения значений  $y$  и  $y^*$  затруднительно, то принимаем допустимый уровень относительной погрешности расчета, равный 5 %. Если полученное значение относительной погрешности расчета  $\leq 5 \%$ , то были учтены все параметры или совокупное влияние неучтенных параметров незначительно.

Выражение (2), определяющее зависимость изменений (отклонений) значений показателей качества от изменений (отклонений) значений входных параметров ТП, позволяет установить степень, а также направление влияния изменений входных параметров на показатели качества ТП.

Установив зависимость показателя качества технологического процесса от входных параметров, необходимо провести анализ полученных уравнений в целях определения наиболее значимых входных параметров и выбора управляющих параметров, что позволяет формировать корректирующие и предупреждающие действия для обеспечения и повышения качества и управляемости технологических процессов.

В результате анализа полученных значений коэффициентов чувствительности появляется возможность обоснованного выбора допусков на входные параметры технологического процесса, для которых выходные и/или входные параметры не являются параметрами размерных связей.

Из всей совокупности входных параметров параметры, изменение которых в наибольшей степени сказывается на изменении показателей качества ТП, выбираются в качестве управляющих, целенаправленное изменение которых в сторону уменьшения или увеличения позволяет переводить ТП в требуемое состояние за конечный промежуток времени.

При известных номинальных значениях входных параметров и показателей качества ТП для выбора управляющих параметров рассчитываются значения относительных коэффициентов чувствительности:

$$b_{jk} = \frac{\partial y_j}{\partial z_k} \frac{z_{kн}}{y_{jн}} = a_{jk} \frac{z_{kн}}{y_{jн}}, \quad (3)$$

где  $z_{kн}$  – номинальное значение  $k$ -го входного параметра ТП;  $y_{jн}$  – номинальное значение  $j$ -го показателя качества ТП.

В отличие от обычных коэффициентов чувствительности  $a_{jk}$  относительный коэффициент  $b_{jk}$  показывает изменение показателя качества в процентах при изменении  $k$ -го входного параметра на 1 %.

После того как определены управляющие параметры, выполняется оценка гибкости процесса по времени [15]:

$$\gamma = \begin{cases} \frac{t-t_0}{\Delta t} \geq 1, & Q_v \geq Q_p; \\ \frac{(t-t_0)-\Delta t_n}{\Delta t} \geq 1, & Q_v < Q_p. \end{cases} \quad (4)$$

где  $t_0$  – момент времени, соответствующий начальному состоянию процесса;  $\Delta t$  – интервал времени, который необходим для перевода процесса в состояние  $S(t)$  (требуемое состояние);  $Q_v$  – количество имеющихся ресурсов;  $Q_p$  – количество ресурсов, необходимое для достаточного изменения входных параметров процесса;  $\Delta t_n$  – интервал времени, необходимый для поиска и перераспределения ресурсов между процессами.

Установленная зависимость между входными параметрами и показателями качества ТП позволяет формировать корректирующие и предупреждающие действия для обеспечения и повышения качества и управляемости технологических процессов.

### Выбор управляющих параметров технологических процессов нанесения гальванических покрытий

В статье представлены результаты исследований процессов электролитического хромирования и электролитического меднения в стационарной ванне. Для процесса электролитического хромирования выходным параметром являлась толщина хромового покрытия  $\delta_{cp}$ , мкм. Значение толщины покрытия  $\delta_{cp}$  определялось как среднее арифметическое значений, измеренных в 10 точках. Для снижения влияния краевого эффекта на точность измерения точки, в которых проводились измерения толщины, располагались на расстоянии не менее 10 мм от краев деталей, отверстий, выступов. Для измерения толщины покрытия использовали прибор "КОНСТАНТА К5" производства ЗАО "Константа", г. Санкт-Петербург. Отклонения катодной плотности тока не превышали

$\pm 5$  % от заданной, а в значениях температуры они были не более  $\pm 2$  °С.

На основании данных литературных источников, а также мнения экспертов были установлены параметры, влияющие на толщину покрытий при хромировании (входы технологического процесса): концентрация хромового ангидрида ( $CrO_3$ ), г/л, концентрация серной кислоты ( $H_2SO_4$ ), г/л, температура электролита  $t$ , °С, катодная плотность тока  $D_k$ , А/дм<sup>2</sup>, время протекания процесса  $\tau$ , мин.

Число входных измеряемых параметров  $k=5$ . Фрагмент результатов серии экспериментов (в каждой серии было выполнено по  $k+3$  измерения) представлен в табл. 1.

При построении математической модели для оценки степени влияния входных параметров ТП на толщину хромового покрытия и выявления управляющих параметров процесса были установлены значения коэффициентов чувствительности, используя которые, получили выражение, определяющее зависимость отклонения толщины хромового покрытия от изменения входных параметров ТП:

$$\Delta \delta_{cp} = -0,022 \Delta C_{CrO_3} + 1,069 \Delta C_{H_2SO_4} - 0,145 \Delta t + 1,082 \Delta D_k + 0,206 \Delta \tau, \quad (5)$$

где  $\Delta C$  – степень концентрации компонента.

Из полученного выражения следует, что увеличение толщины хромового покрытия связано с повышением концентрации серной кислоты и катодной плотности тока; с понижением температуры и концентрации хромового ангидрида; с увеличением продолжительности процесса хромирования.

Для контроля на наличие неучтенных входных параметров были использованы результаты двух последних измерений, не используемых при построении модели, при этом относительная погрешность составила 2,8 и 4,9 % соответственно.

В процессе нанесения покрытий снижение концентрации хромового ангидрида, удельный расход которого превышает удельный расход серной кислоты, происходит быстрее, чем концентрации серной кислоты. Для получения качественного покрытия необходимо поддерживать отношение концентраций  $CrO_3 : H_2SO_4 \sim 100$ . Но на практике возможны колебания этого отношения в пределах 85...115, что позволяет проводить корректировку ванны с периодичностью 2–3 раза в месяц, при этом возможно снижение скорости осаждения. В соответствии с выражением (5), периодически снижая катодную плотность тока, можно компенсировать увеличение толщины покрытия, происходящее из-за снижения концентрации хромового ангидрида, обеспечивая получение требуемого значения толщины покрытия за один и тот же интер-



Таблица 1

Результаты измерений толщины покрытия и входных параметров при хромировании

Номер измерения	Входные параметры					Толщина покрытия $\delta_{cp}$ , мкм
	Концентрация $CrO_3$ , г/л	Концентрация $H_2SO_4$ , г/л	$t$ , °C	$D_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$\tau$ , мин	
1	238,1	2,5	55	22,2	30	6,6
2	238,1	2,0	50	19,2	40	5,6
3	194,8	2,0	51	24,0	40	11,6
4	238,1	2,5	45	20,4	30	6,1
5	194,8	2,0	50	19,8	40	7,2
6	194,8	2,0	45	20,2	30	6,3
7	238,1	2,5	50	21,8	40	8,7
8	194,8	2,5	48	21,0	40	9,8

вал времени. При корректировке ванны необходимо контролировать концентрацию обоих компонентов и устанавливать отношение концентраций ~100.

Толщина полученного слоя покрытия зависит от времени протекания процесса, поэтому даже при медленной скорости процесса осаждения хрома можно получить заданную толщину, затратив при этом большее количество времени и электроэнергии, что связано с увеличением затрат. Средняя скорость осаждения покрытия  $v_{cp}$  – выход процесса – является отношением толщины хромового покрытия ко времени, за которое оно было нанесено. Скорость осаждения не является показателем качества гальванических покрытий, характеризует сам процесс их нанесения и зависит от концентрации хромового ангидрида ( $CrO_3$ ), г/л, концентрации серной кислоты ( $H_2SO_4$ ), г/л, температуры электролита  $t$ , °C, катодной плотности тока  $D_k$ , А/дм<sup>2</sup>.

Было получено выражение, описывающее взаимосвязь изменения скорости осаждения покрытия и изменения входных параметров ТП,

$$\Delta v_{cp} = -0,00037 \Delta C_{CrO_3} + 0,02261 \Delta C_{H_2SO_4} - 0,003835 \Delta t + 0,02712 \Delta D_k . \quad (6)$$

Увеличение производительности напрямую связано с увеличением скорости осаждения покрытия. На основании выражения (6) для увеличения скорости осаждения необходимо повышать катодную плотность тока и уменьшать температуру электролита.

Так, в зависимости от толщины получаемого покрытия процесс хромирования может протекать несколько часов, что сопряжено с понижением температуры электролита. Как показали исследования, при

отношении концентраций ~115 и более увеличение концентрации серной кислоты приводит к снижению скорости осаждения. Кроме того, изменение концентрации компонентов помимо толщины покрытия влияет на внешний вид покрытия, электропроводность раствора и т.д. Температура электролита, катодная плотность оказывают влияние на физико-химические свойства электролита, его структуру, механические и другие свойства.

Одним из основных методов достижения равномерности покрытия является борьба с краевым эффектом, т.е. с концентрацией тока на краях и выступах детали, возникающего из-за того, что к выступам, краям ток идет не только напрямую, но и через весь объем электролита. Чем больше межэлектродное расстояние, тем большая часть тока отвлекается в объем электролита и тем больше неравномерность покрытия из-за краевого эффекта. Особенно сильно влияние межэлектродного расстояния проявляется при его изменениях в пределах значений, соизмеримых с размерами электродов.

Местонахождение катода в ванне также оказывает сильное влияние на распределение металла по поверхности. При погружении катода до дна ванны основное выделение металла происходит на верхних участках катода. Нахождение катода в верхней части ванны приводит к преимущественному осаждению металла на нижних участках катода. Равномерное распределение металла наблюдается при совпадении уровня электролита и высоты самого катода. Повысить равномерность распределения металла можно не только изменением положения катода (детали) в ванне, но и положением анода. При этом верхний край

Таблица 2

Значения относительных коэффициентов чувствительности

Наименование процесса	Относительный коэффициент чувствительности, %			
Электролитическое хромирование	$b_{11} = 0,723$	$b_{12} = 0,351$	$b_{13} = 1,036$	$b_{14} = 3,401$
Электролитическое меднение в стационарной ванне	$b_{21} = 0,019$		$b_{22} = 0,841$	$b_{23} = 0,270$

детали необходимо расположить под уровнем электролита, а нижний край анода поднять чуть выше нижнего края детали.

Помимо перечисленных факторов на рассеивающую способность оказывает влияние выход по току, зависящий от плотности тока и температуры. С повышением плотности тока при осаждении металлов из растворов цианистых и других комплексных солей выход по току уменьшается, рассеивающая способность возрастает, металл распределяется более равномерно. Для металлов, стоящих в ряду напряжений до водорода, повышение плотности тока приводит к увеличению выхода по току, рассеивающая способность при этом снижается.

Для процесса электролитического меднения в стационарной ванне в целях выбора управляющих параметров для достижения наилучшей равномерности покрытия определены входные параметры процесса, действующие на рассеивающую способность электролита и, соответственно, на равномерность распределения металла по поверхности: катодная плотность тока  $D_k$ , А/дм<sup>2</sup>; температура электролита  $t$ , °С; межэлектродное расстояние  $l$ , мм; число входных параметров  $k = 3$ .

Так как толщина медного покрытия не одинакова по всей поверхности, то для оценки равномерности покрытия в качестве выходного параметра  $y$  выбрана разнотолщинность  $r_{cp}$ , мкм, величина, обратная равномерности и определяемая как разница между средними значениями толщины, полученными на разных участках покрытия. После проведения измерений значений установленных параметров и разнотолщинности были определены значения отклонений (приращений) входных и выходного параметров, составлена система уравнений, в результате решения которой установлена зависимость отклонения разнотолщинности медного покрытия от отклонений входных параметров:

$$\Delta r_{cp} = -0,097 \Delta D_k + 0,084 \Delta t + 0,010 \Delta l. \quad (7)$$

Было предложено использовать схему, исключающую несимметричное расположение электродов. Условие симметричности является необходимым для получения одинаковой равномерности распределе-

ния металла с разных сторон одной детали. По результатам расчета значений относительных коэффициентов чувствительности (табл. 2) в качестве управляющих параметров процесса электролитического хромирования предложено выбрать катодную плотность тока и температуру электролита.

Для процесса электролитического меднения в качестве управляющих параметров (при условии  $l = const$ ) также предложено выбрать катодную плотность тока и температуру электролита.

На момент выполнения исследований в курском ОАО "Прибор" для процесса электролитического хромирования в распоряжении владельца процесса было достаточно ресурсов для целенаправленного изменения управляющих параметров процесса (катодная плотность тока и температура электролита). Величина  $\gamma$  составила 1,78, а после корректировки допусков на входные параметры – 1,92, т.е. гибкость процесса по времени обеспечивается, что является необходимым условием эффективного управления ТП и обеспечения их управляемости.

### Выводы

Разработанная методика повышения управляемости технологических процессов позволяет обеспечить и повысить управляемость ТП, посредством выявления зависимостей между входными параметрами и показателями качества ТП, выбора и последующего целенаправленного изменения управляющих параметров с учетом результатов оценки степени гибкости процессов по времени.

В результате проведенных исследований на входные параметры процесса электролитического хромирования назначены следующие допуски (с учетом корректировки по результатам оценки гибкости процесса ранее назначенных допусков): концентрация хромового ангидрида 210...250 г/л; концентрация серной кислоты 2,1...2,5 г/л; температура 40...60 °С; катодная плотность тока 15...35 А/дм<sup>2</sup>.

Полученные математические модели позволили выявить наиболее значимые параметры процессов электролитического хромирования и меднения в стационарной ванне, влияющие на изменение толщины покрытия и на равномерное осаждение металла, ко-

торые выбраны в качестве управляющих параметров, а также влияние направления изменения входных параметров на показатели качества процессов. При этом установлено, что рассмотренные процессы, с учетом степени обеспеченности ресурсами, обладают достаточной гибкостью по времени, что позволило повысить управляемость и обеспечить стабильность ТП нанесения гальванических покрытий.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Салимова Т.А. Управление качеством: Учеб. по специальности "Менеджмент организации". 2-е изд. М.: Изд-во "Омега-Л", 2008. 414 с.
2. Системный анализ и принятие решений: Словарь-справочник: Учеб. пособие для вузов / под ред. В.Н. Волковой, В.Н. Козлова. М.: Высш. шк., 2004. 616 с.
3. Сторублев М.Л., Ивахненко А.Г. Управление качеством процесса нанесения гальванических покрытий // Известия ОрелГТУ. Сер. "Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии". 2009. № 2. С. 41–45.
4. Сторублев М.Л., Ивахненко А.Г. Обеспечение качества гальванических покрытий // Известия Курского государственного технического университета. 2009. № 2. С. 67–71.
5. Богорад Л.Я. Хромирование / под ред. П.М. Вячеславова. Изд. 5-е, перераб. и доп. Л.: Машиностроение, 1984. 97 с.
6. Обеспечение заданной толщины покрытий при газоплазменном нанесении на детали ГТД / Э.И. Семенов, А.Н. Ломанов, А.В. Гусаров, Г.И. Лымарев, А.В. Шербаков // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. № 1. С. 46–48.
7. Кожевников А.А. Методы контроля состояния поверхностного слоя для управления процессом виброударного упрочнения (обзор) // Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. № 10. С. 34–39.
8. Гальванотехника: справочник / под ред. А.М. Гинберга и др. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
9. Управление качеством. Робастное проектирование. Метод Тагути / Р. Леон, А. Шумейкер, Р. Какар и др.; под ред. А.М. Талалая. М.: "СЕЙФИ", 2002. 384 с.
10. Тагути Г., Фадке М. Оптимальное проектирование как техника качества // Методы менеджмента качества. 2003. № 9. С. 27–35.
11. Протасьев В.Б., Петренко Е.С. Улучшение качества по методам Генити Тагути // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2011. № 6–2. С. 432–436.
12. Сторублев М.Л. Определение показателей точности технологических процессов в ходе их выполнения на основе теории чувствительности // Мехатроника, автоматизация, управление. 2009. № 8. С. 31–35.
13. Кузнецов Л.А. Анализ эффективности деятельности предприятия инструментами теории чувствительности // Проблемы управления. 2003. № 3. С. 39–48.
14. Системы автоматизированного проектирования: в 9 кн. Кн. 5. Автоматизация функционального проектирования: учеб. пособие для вузов / П.К. Кузьмик, В.Б. Маничев; под ред. И.П. Норенкова. М.: Высш. шк., 1986. 144 с.
15. Сторублев М.Л., Анисеева О.В., Ивахненко А.Г. Модель оценки гибкости процессов интегрированных систем менеджмента по времени при обеспечении их управляемости // Известия Юго-Западного государственного университета. 2013. № 5 (50). С. 126–132.

УДК 621.793

А.А. Жосанов, В.И. Колмыков, Д.Н. Романенко  
(Юго-Западный государственный университет)

## О свойствах композиционных железных электролитических покрытий с порошком ВК8, полученным электроэрозионным диспергированием

*Представлены результаты экспериментальных исследований свойств композиционных покрытий на основе электроосажденного железа с дисперсной фазой в виде порошка твердого сплава ВК8, полученного электроэрозионным диспергированием. Показана высокая абразивная износостойкость таких покрытий, значительно (более чем на порядок) превышающая износостойкость чистого электролитического железа, а также износостойкость конструкционных и инструментальных сталей.*

**Ключевые слова:** электроэрозионное диспергирование, гальваническое покрытие, композиционное покрытие, дисперсная фаза, абразивная износостойкость, электролитическое железо, твердый сплав ВК8.

*Here we present the results of our experimental research concerning the properties of composite coats based on electrodeposited iron with dispersed phase in the form of hard alloy powder ВК8 obtained via electroerosive dispersion. We discovered that the abrasive wear resistance of these coats is very high and significantly exceeds the wear resistance of pure electrolytic iron, as well as the wear resistance of structural and tool steels.*

**Keywords:** electroerosive dispersion, electrodeposited coats, composition coats, dispersed phase, abrasive wear resistance, hard alloy ВК8.

Электролитическое железнение является перспективным методом восстановления изношенных деталей машин, который позволяет получать покрытия

различной толщины (от сверхтонких до весьма толстых) и восстанавливать самые разнообразные по форме и размерам детали. Электроосаждение железа

производится при низких температурах, поэтому не происходит разупрочнения основы деталей. Вместе с тем во многих случаях износостойкость железных электролитических покрытий оказывается недостаточной для обеспечения требуемых послеремонтных ресурсов тяжело нагруженных деталей, особенно работающих в условиях абразивного изнашивания.

Одним из путей решения проблемы эффективного восстановления деталей может быть осаждение не "чистого" железа, а композиционных электролитических покрытий на основе железа, насыщенных твердыми дисперсными частицами (оксидами, карбидами, боридами и др.). Материалы с такими структурами, как известно, обладают высокой износостойкостью, и соответствующие покрытия могут служить надежной защитой стальных деталей от воздействия абразивных частиц [1].

Абразивное тело при скольжении по поверхности композита взаимодействует с комплексом структурных элементов, которые в той или иной мере сопротивляются проникновению абразивной частицы в материал и его разрушению (изнашиванию). При этом механические характеристики композита определяются свойствами матрицы, а износостойкость – свойствами и содержанием в композите твердофазных частиц. Эти частицы увеличивают интегральную твердость композита за счет аддитивности этого свойства, а также повышают предел текучести матрицы за счет зернограницного упрочнения.

Было проведено исследование свойств композиционных электрохимических покрытий (КЭП), полученных осаждением из хлористого железного электролита ( $400 \text{ кг/м}^3 \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $2 \text{ кг/м}^3 \text{ HCl}$ ) на асимметричном переменном токе (показатель асимметрии  $\beta = 6$ , плотность катодного тока  $I_k = 30 \text{ А/дм}^2$ ). В качестве дисперсной фазы в электролит вводили от 10 до  $100 \text{ кг/м}^3$  порошка твердого сплава ВК8, полученного электроэрозионным диспергированием отходов твердосплавного инструмента [2].

Частицы порошка, использованного для приготовления электролита-суспензии, имели в основном сферическую форму с размерами 2...60 мкм, при этом максимальное количество частиц (более 50 %) имели размеры ~ 15 мкм. В составе порошка, диспергированного в воде, содержалось 7,32 % Со; 0,03 % С; 1,24 %  $\text{O}_2$ , остальное W. Микротвердость частиц –  $H_\mu = 18...22 \text{ ГПа}$ .

Композиционные покрытия, осажденные из электролитов-суспензий получились достаточно качественными – без видимых трещин и других дефектов (рис. 1).

Количество дисперсной фазы, включаемой в покрытие, практически прямопропорционально концентрации твердосплавного порошка в электролите-сус-

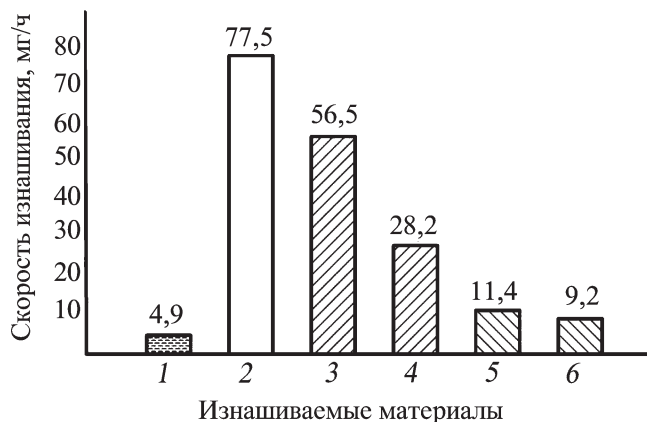


Рис. 1. Типичная микроструктура электроосажденного железного композиционного покрытия с содержанием ~30 % твердой фазы (порошок ВК8)

пензии. Однако, как показали наши исследования, такая зависимость прослеживается только до концентрации  $80 \text{ кг/м}^3$  (содержание дисперсной фазы при этом составляет ~ 30 %), дальнейшее повышение концентрации порошка в электролите не приводит к заметному увеличению содержания его в покрытии. Более того, при высокой концентрации наполнителя в электролите скорость осаждения покрытия снижается.

Адгезия композиционных покрытий к подложке при увеличении содержания дисперсной фазы снижается (при 10 % дисперсной фазы  $\sigma_{\text{сш}} = 110 \text{ МПа}$ , при 30 % –  $\sigma_{\text{сш}} = 85 \text{ МПа}$ ), поэтому начинать осаждение необходимо без перемешивания электролита, чтобы получить на поверхности подслоя чистого железа. Достаточно 10 мин осаждения покрытия без перемешивания электролита, чтобы получить прочное сцепление с основой. С увеличением количества дисперсных частиц в железном покрытии его твердость возрастает и достигает максимума  $H_\mu 7,5...8,0 \text{ ГПа}$  при содержании дисперсной фазы ВК8 ~ 30 % об., при исходной твердости электроосажденного железа  $H_\mu 4,5 \text{ ГПа}$ . Дальнейшее повышение концентрации порошка твердого сплава в покрытии не приводит к увеличению его твердости, но вызывает его повышенную хрупкость.

Композиционные покрытия испытывали на изнашивание в условиях трения скольжения с подачей в зону трения минерального масла (из капельницы), загрязненного мелкодисперсным кварцевым песком – маршалитом (20 г/л), что имитировало условия работы большинства деталей машин. Испытания проводились на машине трения СМЦ-2 по стандартной схеме "ролик–колодка". На поверхности образцов (роликов диаметром 50 мм и шириной 10 мм) наносили композиционные покрытия с содержанием дисперсной фазы



**Рис. 2. Скорость изнашивания различных материалов в условиях трения скольжения в присутствии абразива:**

1 – композиционное железное покрытие с 30 % дисперсной фазы ВК8; 2 – электроосажденное железо; 3 – сталь 45 нормализованная; 4 – сталь 45 закаленная; 5 – сталь У12А закаленная; 6 – сталь Х12Ф1 закаленная

ВК8 30 %. Толщина покрытий составляла ~ 0,3 мм, в качестве контртела использовали колодку из нормализованной стали 45. Износ образцов определяли весовым методом на аналитических весах ВЛА-200 М после их тщательной очистки и промывки.

Одновременно с композиционными покрытиями испытывали железные покрытия без дисперсной фазы, а также образцы из конструкционных и инструментальных сталей. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

Износостойкость железных композиционных покрытий, как показали исследования, превосходит износостойкость железных покрытий без дисперсной фазы примерно в 18 раз, в 11 раз – износостойкость

нормализованной стали 45, в 6 раз – износостойкость закаленной стали. Композиционное покрытие превосходит по износостойкости даже высокотвердые инструментальные стали У12А и Х12Ф.

Повышенная износостойкость композиционных покрытий объясняется высоким сопротивлением износу дисперсных частиц карбида вольфрама и улучшением механических свойств железной матрицы. Однако при увеличении содержания дисперсной фазы в покрытии (более 30 %) износостойкость его уменьшается. Это происходит, видимо, из-за локального нарушения сплошности матричного каркаса с образованием непосредственного контакта между частицами, в результате чего они не удерживаются на поверхности трения при воздействии абразивных тел и создают очаги ускоренного разрушения.

На основании проведенных исследований можно заключить, что композиционные электрохимические покрытия на основе железа с дисперсной фазой, полученной электроэрозионным диспергированием твердого сплава ВК8, имеют хорошее сочетание механических свойств и очень высокую износостойкость в условиях абразивного изнашивания. Они могут быть с большим эффектом использованы для восстановления изношенных деталей машин, а также для поверхностного упрочнения изделий из простых конструкционных сталей при их изготовлении.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. М.: Наука, 1970. 252 с.
2. Исследование физико-технологических свойств порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е.В. Агеев, В.Н. Гадалов, Д.Н. Романенко и др. // *Фундаментальные исследования*. 2011. № 12. С. 336–340.



**ПОДПИСКА**

**Уважаемые читатели!**

**Продолжается подписка**

**на научно-технический и производственный журнал**

**"УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ"**

Подписные индексы по каталогам:

"Роспечать" – **85159**, "Пресса России" – **39269**, "Почта России" – **60252**.

Подписку на журнал можно оформить с любого номера в любом отделении связи или непосредственно в издательстве по адресу:

**Россия, 107076, Москва, Стромьинский пер., д. 4,**

**ООО "Издательство Машиностроение"**

**Тел.: (499) 269-66-00 (отдел реализации), (499) 268-40-77 (редакция);**

**e-mail: [realiz@mashin.ru](mailto:realiz@mashin.ru), [utp@mashin.ru](mailto:utp@mashin.ru)**





УДК 620.197

Кузнецова Л.П., Семенихин Б.А.  
(Юго-Западный государственный университет, Курск)  
E-mail: lubakk-8list.ru

## Коррозионная стойкость алюминия в органических средах в присутствии окислителя

*Изучено окисление алюминия молекулярным йодом в органических средах. Установлены общие кинетические закономерности окислительно-восстановительных процессов и их различия. Рассмотрены влияние природы органической среды, влияние стимулирующих добавок на скорость окисления и эффективность различных путей воздействия на процесс.*

**Ключевые слова:** алюминий, коррозия, органическая среда, окислитель, кинетика.

*The oxidation of aluminum molecular iodine in organic environments is studied. The general kinetic consistent patterns of oxidation-reduction processes and their distinction are determined. Influence of the nature of the organic environment, influence of stimulating additives on oxidation speed is considered, efficiency of various ways of impact on process are considered.*

**Keywords:** aluminum, corrosion, organic environment, oxidizer, kinetics.

Алюминий и его сплавы отличаются хорошей коррозионной стойкостью в различных окружающих средах, что, естественно, оказывает определяющее влияние на жизненный цикл изделий из этих конструкционных материалов. Данное свойство обусловлено высокой активностью алюминия, вследствие чего на его поверхности мгновенно образуется защитная пассивирующая оксидная пленка, которая защищает от коррозии металл и его сплавы. Благодаря коррозионной стойкости, легкости, технологичности и достаточной прочности алюминий и его сплавы получили широкое применение как конструкционные материалы в автомобилестроении. Доля алюминиевых сплавов в автомобилях развитых западных и восточных стран составляет 80...150 кг, имеются отдельные модели автомобилей, изготовленные практически из алюминиевых сплавов. В автомобилях АвтоВАЗа содержится 35...45 кг алюминия, что в 2–4 раза меньше, чем в зарубежных автомобилях [1, 2].

В настоящее время хорошо изучены вопросы коррозионной стойкости алюминия в атмосфере и в водных средах, во взаимодействии с кислотами, щелочами. Однако необходимы знания о стойкости этого металла и его сплавов к воздействию растворенного в различных органических средах окислителя.

Поскольку современные автомобильные эксплуатационные материалы (масла, бензины) представля-

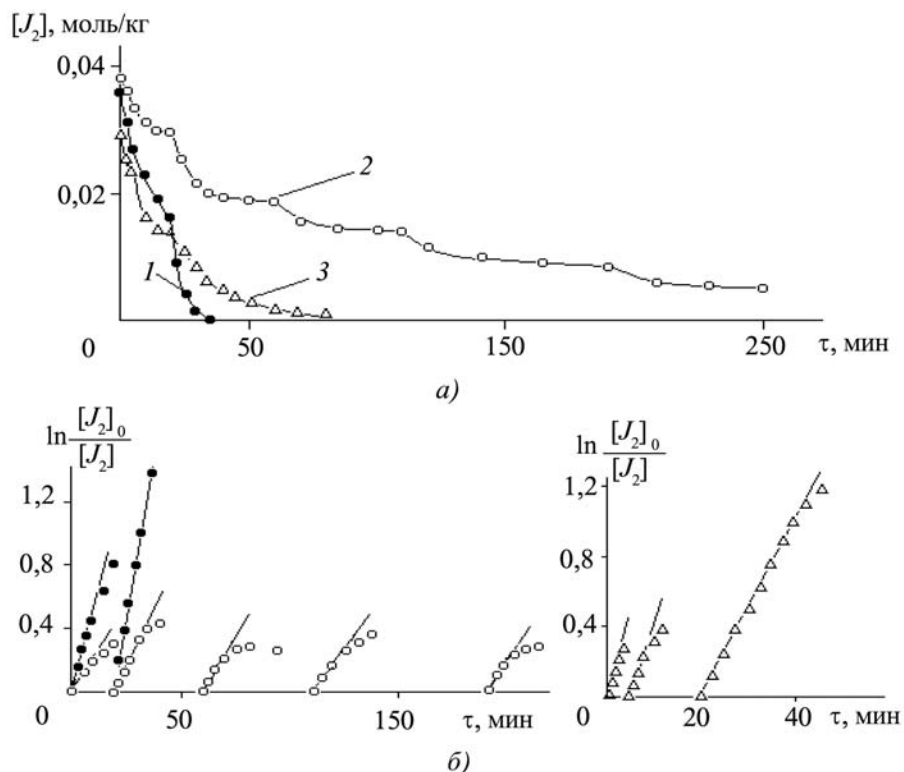
ют собой легированные продукты переработки нефти и органические соединения, то такие знания необходимы для прогнозирования износа оборудования и степени загрязнения систем продуктами коррозии, что важно для каталитических и многих других реакций.

Цель исследований – получение количественных характеристик взаимодействия алюминия с растворенным в органических средах окислителем. В качестве окислителя использовали молекулярный йод, хорошо растворимый в органических средах и легко контролируемый в процессе эксперимента.

Задачи исследований – изучение кинетики окисления алюминия и его сплавов растворенным в органических средах йодом.

Оксидная пленка частично защищает поверхность металла от стартовой фазы зарастания отложениями йодида. Однако она может оказаться более легко разрушаемой и удаляемой в объеме системы по сравнению с отложениями йодидов, в таком случае возможно более быстрое развитие окисления (расходование йода) в первом периоде по сравнению со вторым и последующими.

Алюминий вводится в реактор в трех вариантах: порошка-пудры, цилиндриков и в качестве лопасти механической мешалки. Кинетические кривые расхо-



Кинетические кривые расходования йода в бензоле (а), анаморфозы их отдельных участков (б) при окислении алюминия в бисерной мельнице в зависимости от исходного состояния металла:

1 – пудра; 2 – цилиндрики; 3 – лопасть механической мешалки

дования йода в жидкой фазе при комнатной температуре для них представлены на рисунке.

Хорошо видны различия отдельных вариантов. Наиболее быстро процесс окисления прошел с алюминиевой пудрой, в стартовом положении поверхность была покрыта оксидной пленкой. Затем завершилось окисление лопасти, физическая поверхность которой была наименьшая и также покрыта оксидной пленкой. При этом в первых периодах наблюдалось более энергичное расходование йода на окисление лопасти, чем на окисление пудры. Медленнее всего окисление шло у цилиндриков, несмотря на то что их изготовили из проволоки в резиновой оплетке, которую извлекли из оплетки и порезали непосредственно перед проведением процесса.

Природа наблюдаемых различий кинетических кривых расходования йода predetermined эффективностью реализуемых путей разрушения поверхностных отложений и отвода их в объем, как постоянно действующих, так и происходящих эпизодически. При этом все рассматриваемые процессы развиваются на рабочих поверхностях, составляющих лишь небольшие доли от исходной физической поверхности метал-

ла, причем неважно какой пленкой покрыта поверхность – оксидной или отложениями йодида металла, образующимися в стартовой фазе контакта йода с металлом [3].

При исследовании влияния органической среды на кинетику процесса окисления алюминия молекулярным йодом в качестве растворителей были использованы бензол, толуол, о-ксилол, уайт-спирит, диэтиловый и дибутиловый эфиры, 1,4 диоксан, тетрагидрофуран, диметилформамид, пропиловый и бутиловый спирты. Принципиальных изменений в кинетике процесса при замене одного растворителя на другой не наблюдали. По периодам отмечены изменения, но не такие сильные, чтобы этот фактор можно было использовать в целях управления данным процессом. Из этого можно сделать вывод, что ни одна из использованных жидких сред не привносит ничего принципиально нового для разрушения и отвода поверхностных отложений йодида в объем.

На кинетические характеристики процесса оказывают существенное положительное влияние стимулирующие добавки в малых количествах.

При использовании воды в качестве добавки не наблюдалось образования осаждающегося порошка. Бисер и стенки реактора были покрыты налетом из вязкой фазы. Отмечался отвод поверхностных отложений через стадию предварительного разжижения под воздействием добавки воды. В таблице представлено влияние величины добавки воды на кинетические характеристики окисления алюминия в виде цилиндриков растворенным в бензоле йодом.

Алюминиевая лопасть, контактируя с бисером, быстро изнашивалась. Отдельные ее слои сдвигались, закручиваясь на другую сторону лопасти и накладываясь друг на друга. По числу таких наложений можно сосчитать сколько раз эту лопасть использовали в эксперименте. Длительность протекания процесса, изменялась в пределах 10 % от порядкового номера использования лопасти в эксперименте.

В опытах с контактировавшим с воздухом длительное время алюминием в жидкой фазе системы постепенно накапливалась примесь серого порошка,

Таблица

**Влияние величины добавки воды на кинетические характеристики окисления алюминия в виде цилиндриков растворенным в бензоле йодом**

Характеристики расхода йода в жидкой фазе	[H <sub>2</sub> O] <sub>0</sub> , % мас.		
	0,36	0,72	1,08
[J <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> , моль/кг	0,035	0,033	0,034
<b>1-й период</b>			
k <sub>1</sub> , мин <sup>-1</sup>	0,032	0,100	0,0260
α <sub>1max</sub>	0,21	0,52	0,32
α <sub>k=const</sub>	0,19	0,44	0,26
τ <sub>α<sub>1max</sub></sub> , мин	10	10	15
τ <sub>α<sub>1-2</sub></sub> , мин	13	14	20
<b>2-й период</b>			
k <sub>2</sub> , мин <sup>-1</sup>	0,034	0,140	0,030
α <sub>2max</sub>	0,79	~1,00	0,62
α <sub>k=const</sub>	0,39	0,65	0,54
τ <sub>α<sub>2max</sub></sub> , мин	60	60	45
τ <sub>α<sub>2-3</sub></sub> , мин	60	—	50
<b>3-й период</b>			
k <sub>3</sub> , мин <sup>-1</sup>	0,021	—	0,014
α <sub>3max</sub>	~1	—	~1
α <sub>k=const</sub>	0,87	—	0,71
τ <sub>α<sub>3max</sub></sub> , мин	110	—	140
<p>Обозначения: [H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> – концентрация воды в системе, % мас.; [J<sub>2</sub>]<sub>0</sub> – начальная концентрация окислителя (йода) в системе, моль/кг; k<sub>1</sub> – константа скорости первого порядка, мин<sup>-1</sup>; α<sub>1max</sub> – максимальная степень превращения йода в первом периоде; α<sub>k=const</sub> – верхняя граница диапазона степени превращения реагентов в недостатке, до которой соблюдается протекание процесса в соответствии с кинетическим уравнением для необратимой реакции первого порядка; τ<sub>α<sub>1max</sub></sub> – время максимального расходования загруженного в жидкой фазе йода на окисление алюминия в первом периоде, мин; τ<sub>α<sub>1-2</sub></sub> – время первого периода, мин.</p> <p>Для второго и третьего периодов обозначения аналогичны приведенным для первого периода.</p>			

загрязняющая основной продукт окисления Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После отделения этот порошок легко растворялся в разбавленной соляной кислоте, а его эквивалент отвечал формуле Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Происхождение порошка, скорее всего, связано с разрушением оксидной пленки на поверхности алюминия. Следовательно, в выбранных условиях указанная пленка по прочности соизмерима с поверхностными отложениями йодидов и не вносит каких-либо принципиальных особенностей в развитие основного окислительно-восстановительного процесса на поверхности металла.

Существуют две модификации йодида алюминия: AlJ<sub>3</sub> – светло-коричневые пластинки и Al<sub>2</sub>J<sub>6</sub> – белые пластинки [4]. Эксперимент показал, что во всех случаях при полном расходе йода в системе в различных условиях реакционная смесь и выделенная соль имели светло-коричневый цвет с переходом на рыжий. И только в случае, когда использовали алюминий в виде пудры-порошка, бензол как растворитель и определенное количество метанола (более 0,64 % мас.) в качестве стимулирующей добавки, реакционная смесь после завершения процесса оказалась прозрачной, а выделенный из нее продукт – белый. Следовательно, условия проведения процесса в какой-то степени определяют модификацию получаемого продукта. Полученные йодиды обычно загрязнены примесями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – продукта разрушения оксидной пленки. Прямой эксперимент подтвердил, что в безводных средах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с йодом не реагирует.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Никитин В.И. Современные тенденции, проблемы и перспективы применения алюминиевых литейных сплавов в автомобилестроении // Материалы III Междунар. науч.-практ. конф. "Материалы в автомобилестроении". Тольятти, АвтоВАЗ, 2008. С. 151–157.
2. Емельянов И.П., Пыхтин А.И. Функциональная модель жизненного цикла автомобиля // Известия Курского гос. техн. ун-та. (ЮЗГУ). 2010. № 3 (32). С. 45–49.
3. Иванов А.М., Кузнецова Л.П. Кинетика расходования молекулярного йода при его взаимодействии с литием и натрием в органических дисперсионных средах // Известия Курского гос. техн. ун-та. 2002. № 2 (9). С. 64–73.
4. Троянов С.И. Кристаллическое строение трибромида и трийодида алюминия // Неорганическая химия. 1994. Т. 39. № 4. С. 552–553.

ООО "Издательство **Машиностроение**", 107076, Москва, Стромьинский 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 04.02.14 г. Подписано в печать 18.04.14 г. Формат 60×88 1/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 5,88. Свободная цена.

Оригинал-макет и электронная версия подготовлены в ООО "Издательство Машиностроение".

Отпечатано в ООО "Белый ветер", 115407, Нагатинская наб., д. 54, пом. 4