

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ АТМОСФЕР НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ СО СПЛАВАМИ ЖЕЛЕЗА

И.П. Королёв

ilikor94@gmail.com

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Проведено экспериментальное исследование взаимодействия предварительно насыщенного углеродом железа с атмосферами низкого давления. Численно оценен эффект обратного массопереноса углерода из железного сплава в среду, соответствующую пассивной стадии технологического процесса вакуумной цементации. Установлено, что обратный массоперенос слабо зависит от объема рабочей камеры. Наиболее сильно обезуглероживание зависит от состава печной атмосферы. Установление точного значения данного коэффициента дает возможность повысить точность расчета концентрационных кривых углерода при двухстадийных и циклических режимах вакуумной цементации. Полученные результаты с учетом ранее опубликованных данных открывают возможность создания физической модели насыщения железа и его сплавов различного состава в углеводородных средах и повышения качества управления.

Ключевые слова

Химико-термическая обработка, цементация, диффузия, атмосферы низкого давления, обезуглероживание, атомистическое моделирование

Поступила в редакцию 22.06.2017

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017

Наиболее широко применяющимся методом химико-термической обработки является цементация. Среди многочисленных способов цементации наилучшее соотношение цены и качества показала цементация в изолированных от внешней среды атмосферах чистого газа низкого давления — ацетилена при давлении 0,1–1,0 кПа (вакуумная цементация) [1]. К преимуществам такой цементации следует отнести:

- практически отсутствующее окисление поверхностного слоя;
- равномерность толщины цементованного слоя;
- существенное уменьшение обезуглероживания;
- стабильность результатов и сокращение времени процесса;
- экономию электроэнергии и рабочих газов;
- экологическую безопасность и высокую культуру производства.

Наряду с цементацией в ацетилене низкого давления, в настоящее время ограниченно применяется цементация в тлеющем разряде: в частично ионизированной атмосфере ацетилена и газа-разбавителя (аргона), которая проводится также при пониженном давлении. Ее преимуществом является возможность регулирования

насыщения углеродом различных впадин на контуре детали (в том, числе на зубчатых колесах), а также упрощения экранирования областей детали, неподвергающимся науглероживанию [2]. Ее основными недостатками, по сравнению с вакуумной цементацией, являются дополнительные расходы на оборудование генерации плазмы тлеющего разряда и более сложное управление процессом.

Вместе с тем обезуглероживание поверхности, которое при ионной цементации можно частично контролировать [3], даже способствует получению наиболее протяженных приповерхностных слоев равной концентрации, отвечающих максимальной контактной выносливости обработанной детали, что и показано при помощи предложенной программы, реализующей математическую модель ионной цементации (рис. 1).

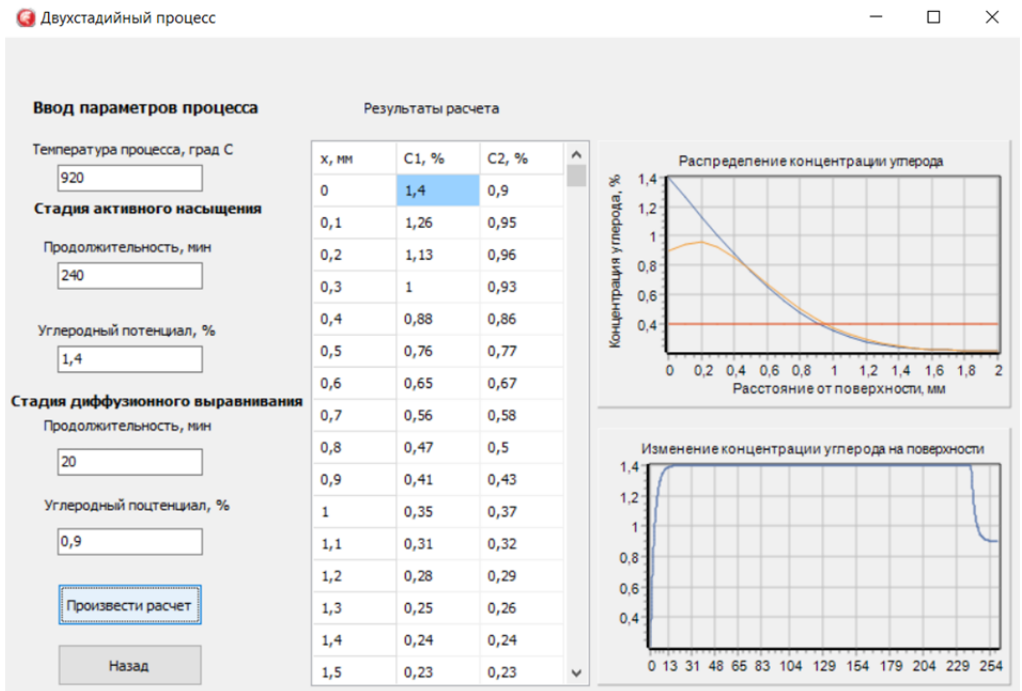


Рис. 1. Скриншот с результатами расчета науглероживания стали 20 при последовательных высоком (1,4 %) и пониженном (0,9 %) значениях углеродного потенциала

Таким образом, переток углерода из рабочей среды в металл и обратно на разных стадиях процесса вакуумной и ионной цементации является фактором, влияющим на эксплуатационные свойства готового изделия, который желательно контролировать. В этой связи в настоящей работе поставлена задача исследовать явление обезуглероживания при вакуумной цементации и по возможности дать ему количественную оценку.

Методика исследований. Объектом исследований явилась сталь марки У10. Химический состав данной стали представлен ниже. Исследования проводили в универсальной вакуумной печи 10.0VPT 1020/24N производства фирмы

(SECO/WARWICK S.A., Польша) с рабочим объемом 1,7 м³ и опытной установке вакуумной химико-термической обработки с рабочим объемом 25 дм³). Стальные образцы исследовали при принятой температуре вакуумной цементации 940 °С. Нагрев проводили после вакуумирования печей до 8–15 Па, либо в среде азота при давлении 101 кПа. Выдержку проводили в течение 360 мин.

Концентрацию углерода на поверхности определяли спектральным методом с использованием анализатора OBLF SPEKTROMETRIE GMBH. Также определяли кривые изменения микротвердости в приповерхностном слое известными методами.

Химический состав исследуемой стали У10

Состав микроэлементов	Значение, %
Углерод С.....	0,96–1,03
Кремний Si.....	0,17–0,33
Молибден Мо.....	0,17–0,28
Никель Ni.....	≤0,2
Сера S.....	≤0,028
Фосфор.....	≤0,03
Цирконий Cr.....	≤0,2
Медь Cu.....	≤0,2

Результаты исследований. В результате нагрева и выдержки в вакууме и азоте в различных печах получили значения концентраций углерода на поверхности стали марки У10, а также кривые изменения микротвердости в приповерхностном слое, находящейся в корреляции с содержанием углерода (рис. 2 и 3).

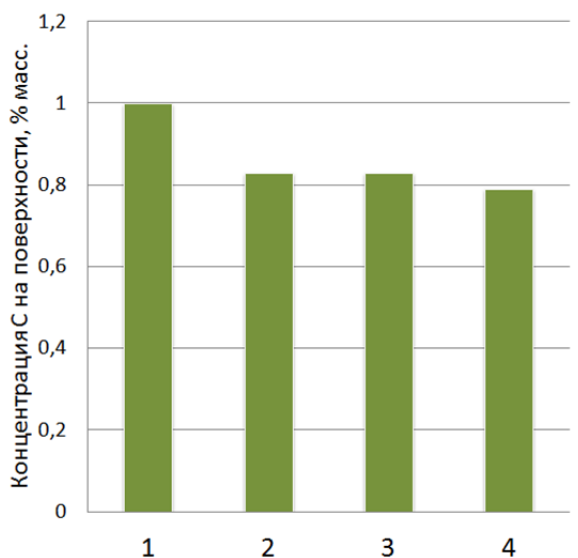


Рис. 2. Концентрация углерода на поверхности образца стали марки У10 в процессе обезуглероживания:

1 — исходная; 2 — после обработки в промышленной печи; 3 — после обработки в опытной печи; 4 — после обработки в опытной печи в следе азота

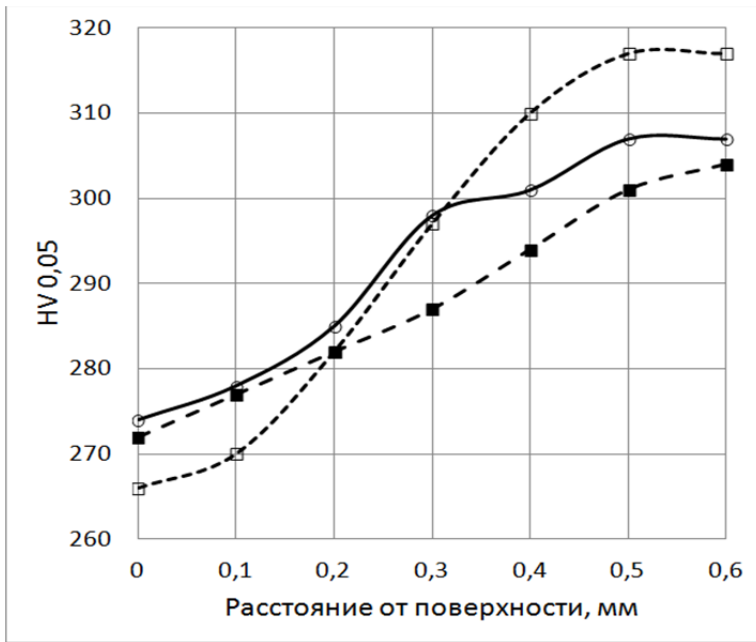


Рис. 3. Изменение твердости в приповерхностном слое образца стали марки У10 в процессе обезуглероживания:

- — после обработки в промышленной печи; □ — после обработки в опытной печи;
- — после обработки в опытной печи в следе азота

Из рисунков видно, что после вакуумирования, нагрева и выдержки концентрация углерода снизилась. Установлено также, что размер рабочей камеры не оказывает существенного влияния на обезуглероживание стали. При нагреве и выдержке в среде технически чистого азота даже при нормальном давлении концентрация углерода на поверхности образцов снизилась несколько больше.

Для количественной оценки скорости массопереноса при обезуглероживании цементованной детали в вакуумной печи модифицировали (рис. 3) прикладную программу, реализующую ранее разработанную модель науглероживания углеродистых и низколегированных сталей [4]. Физическую основу данной модели представляет уравнение диффузии II закона Фика:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(T, C) \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где $D(T, C)$ — коэффициент диффузии углерода в аустените при данной температуре T и содержании углерода C , который приняли по данным [5]; $C(x, \tau)$ — концентрация углерода в точке, соответствующей расстоянию от поверхности x , в момент времени τ .

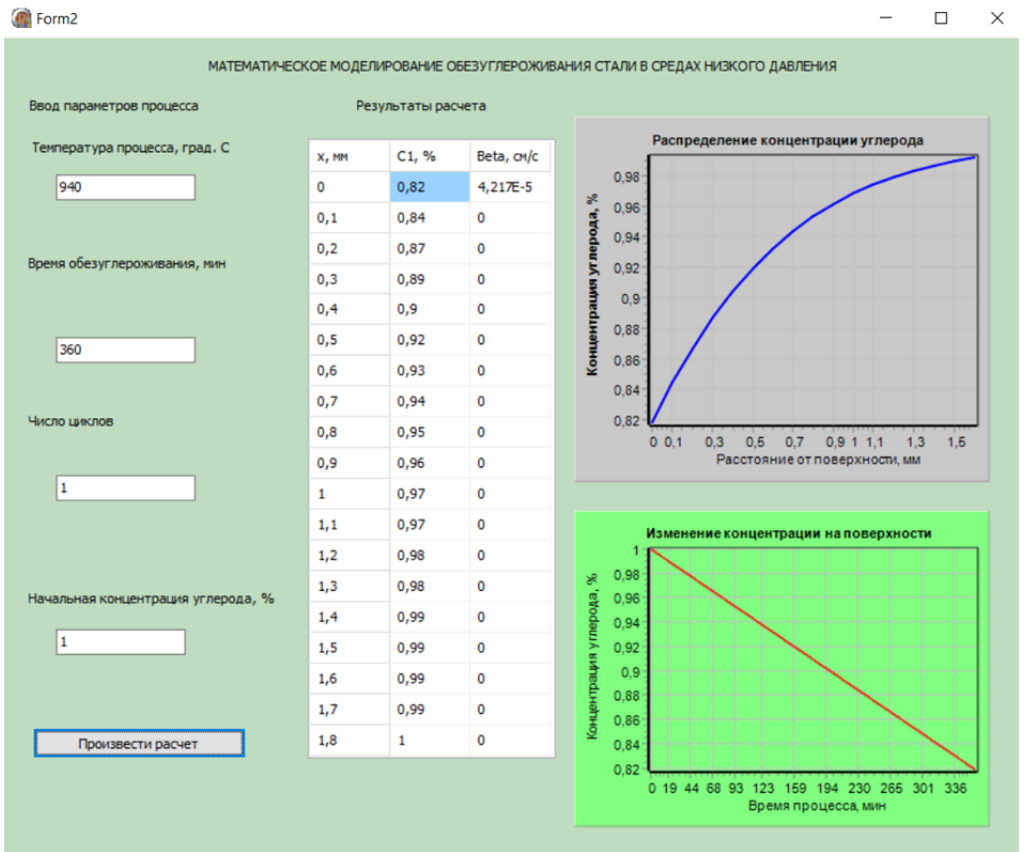


Рис. 4. Скриншот с результатами расчета обезуглероживания стали марки У10 при температуре 940 °С в вакууме в течение 6 ч

Изменение науглероживающей способности вакуумной атмосфер в течение процесса обуславливает наличие временной зависимости концентрации углерода на поверхности и, как следствие, временной зависимости скорости массопереноса насыщающего вещества. В этой связи, при моделировании вакуумных и циклических ионных режимов цементации необходимо использовать так называемое граничное условие третьего рода, вытекающее из I закона Фика:

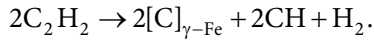
$$-D(T, C) \frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = \beta [C_{\text{атм}} - C], \quad (2)$$

где β — кинетический коэффициент массопереноса углерода; $C_{\text{атм}}$ — науглероживающая способность насыщающей среды.

Путем пересчета результирующих концентрационных кривых после обработки определили β , который при обезуглероживании в ацетилене при температуре 940 °С стали У10 примерно равен $0,42 \times 10^{-5}$ см/с. Определение данного коэффициента имеет существенное практическое значение, так как позволяет точнее описывать двухстадийные и циклические режимы вакуумной цементации сталей,

представляющих собой чередование стадий активного насыщения углеродом и диффузионного выравнивания при выключенном расходе ацетилена. Ранее было установлено, что при активном насыщении при той же температуре коэффициент прямого массопереноса составляет примерно $0,70 \times 10^{-5}$ см/с [4].

Также было установлено методом спектрального анализа плазмы тлеющего разряда, что при ионных процессах цементации помимо диффузии углерода вглубь металла наблюдается обратный поток углерода преимущественно в виде радикалов СН [5, 6]. Таким образом, поток углерода из рабочей атмосферы термически разлагаемого ацетилена на поверхность металла разделяется на три компонента: обратный поток, формирование граничного углеродсодержащего слоя и диффузионный поток вглубь металла, ограничиваемый растворимостью углерода в аустените [7, 8]. Результаты эксперимента позволили сделать вывод о преобладании реакции термического разложения ацетилена на поверхности металла [8]:



Данные выводы представляются справедливыми и для вакуумных, и для ионных процессов цементации поскольку количество ионизированных частиц при цементации в тлеющем разряде не превосходит 10 % [6].

Таким образом, установлено, что количественные и качественные характеристики массопереноса углерода в термически активированных атмосферах ацетилена в обоих направлениях соизмеримы. При этом обезуглероживание при вакуумных атмосферах вероятно определяется термическим испарением в вакууме, а также влиянием кислород- и водородосодержащих компонентов.

В настоящее время методы атомистического моделирования эффективно применяют при моделировании процессов абсорбции атомов на металлической поверхности, в частности (метод Монте-Карло) [9, 10]. Известны и другие подходы к описанию указанных явлений, например [11]. Расчетные методы применяют и к моделированию процессов диффузии [12], в том числе, не являющиеся атомистическими в прямом смысле [13]. Использование таких методов даст возможность выявления физической сущности процессов, происходящих на поверхности металла при цементации в рассмотренных средах, и, как следствие, разработке более точных расчетных моделей.

Выводы. Установлен коэффициент массопереноса углерода при обезуглероживании стали У10, который при температуре 940 °С равен $0,42 \times 10^{-5}$ см/с. Показано, что кинетика процессов десорбции углерода схожа с кинетикой активного насыщения при цементации. Определены цели и задачи дальнейших исследований.

Литература

- [1] Смирнов А.Е., Семенов М.Ю. Применение вакуумной термической и химико-термической обработки для упрочнения тяжело нагруженных деталей машин, приборов и инструмента. *Наука и образование: научное издание*, 2014, № 2. URL: <http://technomag.bmstu.ru/doc/700036.html>.

- [2] Reinhold B. Plasma carburizing: exotic with potential. *International Heat Treatment & Surface Engineering*, 2009, vol. 3, no. 4, pp. 136–140.
- [3] Рыжов Н.М., Смирнов А.Е., Кириллов К.И., Семенов М.Ю. Complex system of ion carbonitriding control. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1996, № 1, с. 11–15.
- [4] Семенов М.Ю., Смирнов А.Е., Рыжова М.Ю. Расчет концентрационных кривых углерода при вакуумной цементации сталей. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2013, № 1, с. 38–42.
- [5] Теснер П.А. *Образование углерода из углеводородов газовой фазы*. Москва, Химия, 1972, 136 с.
- [6] Смирнов А.Е. *Разработка способов активного контроля и автоматизация процесса ионной цементации легированных сталей*. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1991, 198 с.
- [7] Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Нежурин И.П., Новиков В.С., Рыжов Н.М. *Производство зубчатых колес газотурбинных двигателей*. Москва, Высшая школа, 2001, 495 с.
- [8] Семенов М.Ю., Демидов П.Н., Рыжова М.Ю., Королев И.П. Закономерности массопереноса углерода при цементации в атмосферах низкого давления и граничные условия математической модели. *Вестник Брянского государственного технического университета*, 2016, т. 2, № 3, с. 102–107.
- [9] Exner K.S., Hess F., Over H., Seitsonen A.P. Combined experiment and theory approach in surface chemistry: Stairway to heaven? *Surface Science*, 2015, vol. 640, pp. 165–180.
- [10] Hess F., Farkas F., Seitsonen F.P., Over H. “First-Principles” kinetic Monte Carlo simulations revisited: CO oxidation over RuO₂ (110). *Journal of computational chemistry*, 2012, vol. 33, no. 7, pp. 757–766.
- [11] Гельчинский Б.Р., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г. *Вычислительные методы микроскопических теории металлических расплавов и нанокластеров*. Москва, Физматлит, 2011, 196 с.
- [12] Kar’kina L.E., Kar’kin I.N., Yakovleva I.L., Zubkova T.A. Computer simulation of carbon diffusion near b/2 [010](001) dislocation in cementite. *The Physics of Metals and Metallography*, 2013, vol. 114, no. 2, pp. 155–161.
- [13] Рыжов Н.М., Семенов М.Ю. Определение коэффициента диффузии углерода для расчета неизотермических режимов высокотемпературной ионной нитроцементации. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2000, № 6, с. 26–30.

Королёв Илья Павлович — студент кафедры «Материаловедение», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Научный руководитель — М.Ю. Семенов, д-р техн. наук, доцент кафедры «Материаловедение», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF SURFACE PHENOMENA IN THE PROCESS OF INTERACTION BETWEEN THE LOW-PRESSURE HYDROCARBONIC ATMOSPHERES AND FERROALLOYS

I.P. Korolev

ilikor94@gmail.com

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

We have conducted an experimental study of the interaction between the iron previously saturated with carbon and low-pressure atmospheres. The effect of the carbon reverse mass-transfer from the ferro-alloy into the medium conforming to the passive stage of the vacuum carburizing technological process was estimated numerically. The reverse mass-transfer poorly depends on the working chamber capacity, and at a temperature of 940 °C it equals $0,42 \times 10^{-5}$, which amounts about 0,6 from the direct mass-transfer coefficient with the active carbonization. Decarburization mostly depends on the composition of the furnace atmosphere. Determining the precise value of this coefficient gives an opportunity to increase the computational accuracy of the carbon concentration-response curves at two-stage and cyclic duties of vacuum carburizing. The results obtained with account of previously published data open up an opportunity to create a physical model for saturating iron and its alloys of various compositions in hydrocarbonic media and for control quality improvement.

Keywords

Thermochemical treatment, carbonization, diffusion, low-pressure atmospheres, decarburization, atomistic modeling

© Bauman Moscow State Technical University, 2017

References

- [1] Smirnov A.E., Semenov M.Yu. The application of vacuum heat and thermo-chemical treatment to improve strength of different heavily loaded machine parts and engineering instruments. *Nauka i obrazovanie: nauchnoe izdanie* [Science and Education: Scientific Publication], 2014, no. 2. Available at: <http://technomag.bmstu.ru/doc/700036.html>.
- [2] Reinhold B. Plasma carburizing: exotic with potential. *International Heat Treatment & Surface Engineering*, 2009, vol. 3, no. 4, pp. 136–140.
- [3] Ryzhov N.M., Smirnov A.E., Kirillov K.I., Semenov M.Yu. Complex system of ion carbonitriding control. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1996, no. 1, pp. 11–15. (Eng. version: Combined system for controlling ion cyanidation. *Metal Science and Heat Treatment*, 1996, vol. 38, no. 1, pp. 12–15).
- [4] Semenov M.Yu., Smirnov A.E., Ryzhova M.Yu. Computation of carbon concentration curves in vacuum carburizing of steels. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2013, no. 1, pp. 38–42. (Eng. version: *Metal Science and Heat Treatment*, 2013, vol. 55, no. 1–2, pp. 38–42).
- [5] Tesner P.A. Obrazovanie ugleroda iz uglevodorodov gazovoy fazy [Carbon production from hydrocarbon in gaseous phase]. Moscow, Khimiya publ., 1972, 136 p.

- [6] Smirnov A.E. Razrabotka sposobov aktivnogo kontrolya i avtomatizatsiya protsessa ionnoy tsementatsii legirovannykh staley. Diss. kand. tekhn. nauk [Development of in-process control methods and automation of alloyed steel ion carbonization process. Kand. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman Press, 1991, 198 p.
- [7] Eliseev Yu.S., Krymov V.V., Nezhurin I.P., Novikov V.S., Ryzhov N.M. Proizvodstvo zubchatykh koles gazoturbinnnykh dvigateley [Production of gas-turbine engine gears]. Moscow, Vysshaya shkola publ., 2001, 495 p.
- [8] Semenov M.Yu., Demidov P.N., Ryzhova M.Yu., Korolev I.P. Carbon mass transfer regularities at case-hardening in low-pressure atmosphere and boundary conditions of simulator. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Bryansk State Technical University], 2016, vol. 2, no. 3, pp. 102–107.
- [9] Exner K.S., Hess F., Over H., Seitsonen A.P. Combined experiment and theory approach in surface chemistry: Stairway to heaven? *Surface Science*, 2015, vol. 640, pp. 165–180.
- [10] Hess F., Farkas F., Seitsonen F.P., Over H. “First-Principles” kinetic Monte Carlo simulations revisited: CO oxidation over RuO₂ (110). *Journal of computational chemistry*, 2012, vol. 33, no. 7, pp. 757–766.
- [11] Gel'chinskiy B.R., Mirzoev A.A., Vorontsov A.G. Vychislitel'nye metody mikroskopicheskikh teorii metallicheskikh rasplavov i nanoklasteroov [Computational methods of microscopic theory of metal melts and nanoclusters]. Moscow, Fizmatlit publ., 2011, 196 p.
- [12] Kar'kina L.E., Kar'kin I.N., Yakovleva I.L., Zubkova T.A. Computer simulation of carbon diffusion near b/2 [010](001) dislocation in cementite. *The Physics of Metals and Metallography*, 2013, vol. 114, no. 2, pp. 155–161.
- [13] Ryzhov N.M., Semenov M.Yu. Determination of the coefficient of carbon diffusion for calculating nonisothermal regimes of high-temperature ion nitrocarburizing. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2000, no. 6, pp. 26–30. (Eng. version: *Metal Science and Heat Treatment*, 2000, vol. 42, no. 6, pp. 228–233).

I.P. Korolev — student, Material Engineering Department, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Scientific advisor — Semenov M.Yu., Dr. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Material Engineering Department, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.