

УДК 621.785.52

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАССОПЕРЕНОСА УГЛЕРОДА ПРИ ЦЕМЕНТАЦИИ В АТМОСФЕРАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ**

Илья Павлович Королев

*Студент 4 курса**Кафедра «Материаловедение»**Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана**Научный руководитель: М.Ю. Семенов,**доктор технических наук, доцент кафедры «Материаловедение»**Ключевые слова: диффузия, массоперенос, цементация, граничное условие, углеводород.*

*Аннотация:* Установили закономерности влияния химических активностей углерода в графите, цементите и аустените на массоперенос при вакуумной и ионной цементации сталей. Данные закономерности использовали при разработке граничного условия математической модели вакуумной и ионной цементации. На основании квантово-механических представлений обосновали ведущую реакцию разложения ацетилена при цементации в атмосферах низкого давления.

Для упрочнения высоконагруженных деталей машин в аэрокосмической и автомобильной промышленности для - зубчатых колес, подшипников и других, а также инструмента, широко применяются различные способы вакуумной и ионной химико-термической обработки. Наиболее распространенным методом поверхностного упрочнения является цементация.

В целях раскрытия всех потенциальных возможностей современных сложнолегированных высокопрочных конструкционных сталей требуется проведение насыщения в бескислородных атмосферах, исключающих обезуглероживание, при стабильных результатах обработки [1 - 4]. Некоторыми технологическими преимуществами перед вакуумной цементацией обладают процессы науглероживания в тлеющем разряде [4]. Вместе с тем процессы ионной цементации требуют больших затрат на оборудование, что послужило причиной сокращения их промышленного использования.

Особенностью указанных процессов является большая вариативность управляющих факторов, которая обуславливает необходимость применения расчетных методов для оптимального выбора их режимов. Основу математических моделей данных процессов составляют кинетические уравнения диффузии, которые необходимо решать в соответствующих граничных условиях, отражающих закономерности массопереноса углерода из рабочей атмосферы в насыщаемую металлическую поверхность [6 - 8].

Математическое описание процесса науглероживания насыщаемой поверхности основано на выражении второго 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 при данной температуре  $T$ ,  $K$  и содержании углерода  $C$ , который в аустените может быть установлен по С. Wells, W. Batz и R.F. Mehl [9],  $C(x, \tau)$  — концентрация углерода в точке, соответствующей расстоянию от

поверхности  $x$ , в момент времени  $\tau$ .

Поскольку процессы вакуумной цементации всегда проводятся по циклическому режиму, представляющему собой чередование стадий активного насыщения, когда в рабочую камеру подается под низким давлением (порядка 100 Па) углеродсодержащий газ (например, ацетилен), и пассивных стадий диффузионного выравнивания, когда производится вакуумирование камеры [7, 10], то науглероживающая способность среды изменяется с течением времени процесса. Схожая картина наблюдается и при ионных процессах, когда объемная доля углеродсодержащей компоненты газовой смеси устанавливается попеременно на высоком и низком уровнях.

Изменение науглероживающей способности ионной и вакуумной атмосфер в течение процесса обуславливает наличие временной зависимости концентрации углерода на поверхности и, как следствие, от зависимости скорости массопереноса насыщающего вещества от времени. В этой связи, при моделировании вакуумных и циклических ионных режимов цементации необходимо использовать так называемое граничное условие 3-го рода [7]:

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

где  $\beta$  - кинетический коэффициент массопереноса;  $C_{амм}$  - науглероживающая способность насыщающей среды.

В выражении (2), как и в выражении (1), из практических соображений использованы концентрации углерода (учитывая, в частности, что эмпирические зависимости коэффициента диффузии разработаны для концентраций), однако более точным с точки зрения термодинамических и кинетических представлений, является запись выражения (2), в которой концентрации заменены активностями:

$$-D(T, C) \frac{\partial a(0, \tau)}{\partial x} = \beta [a_{амм} - a(0, \tau)], \quad (3)$$

где  $a(x, \tau)$  — термодинамическая активность углерода в точке, соответствующей расстоянию от поверхности  $x$ , в момент времени  $\tau$  при соответствующих начальных и граничных условиях;  $a_{амм}$  - науглероживающая способность насыщающей среды в единицах активности.

Как показано в работах [10, 11] источником углерода при вакуумной цементации является тонкий граничный слой, состоящий при науглероживании углеродистых, а также низко- и среднелегированных сталей из аморфного графита, а при насыщении комплекснолегированных теплостойких сталей мартенситного класса - из тонкой карбидной пленки.

Таким образом, насыщение углеродом при вакуумной и ионной цементации происходит из фаз, активность углерода в которых достигает 1. Для графита такой активности соответствует 100 % углерода; для легированного или нелегированного цементита - примерно 6,7 %.

При этом основной фазой - матрицей, насыщаемой при цементации, является легированный или нелегированный цементит, внутри которого в случае насыщения сложнелегированных сталей образуется развитая карбидная фаза сложного состава по механизмам внутреннего науглероживания 1-го и 2-го рода [12, 13].

В этой связи, кинетика науглероживания аустенита определяется, в соответствии с выражением (3), разностью активностей углерода в его источнике (графите или цементите) и на насыщаемой поверхности аустенита. При достижении равновесия массоперенос прекращается.

При помощи термодинамического расчетного программного средства Thermo-calc® 4.0 [14] для температур в интервале 880-1040 °С определены концентрации углерода, при которых активность равна 1,0 (рис. 1). Данным концентрациям соответствует предельная растворимость углерода в аустените. Для 940 °С предельная растворимость соответствует максимальной концентрации углерода в диффузионном слое стали 20, определенной в работе [7] (рис. 2).

Таким образом, углеродный потенциал среды при вакуумной цементации, равный активности на поверхности 1,0, соответствует углеродному потенциалу чистого графита, выделяющегося при диссоциации ацетилена на поверхности в виде сажи.

Изложенные обстоятельства дают возможность утверждать о существовании при цементации в атмосферах чистого ацетилена низкого давления углеродного потенциала, равного 1,0 или 100 %.

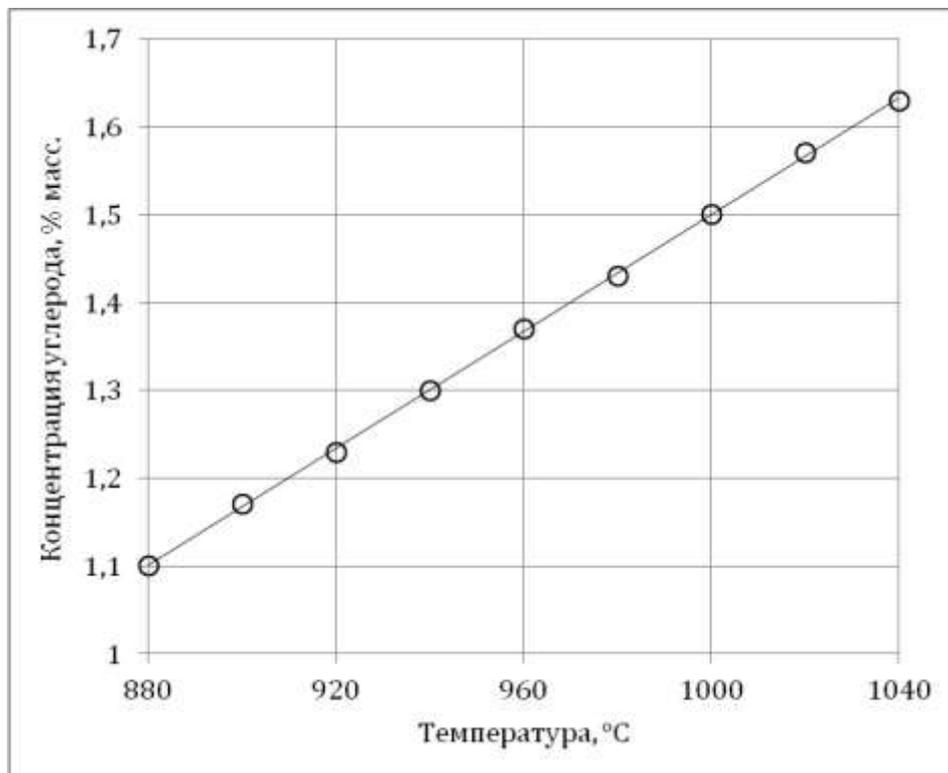


Рис. 1. Зависимость концентраций углерода, соответствующих активности, равной 1,0 в аустените, от температуры науглероживания

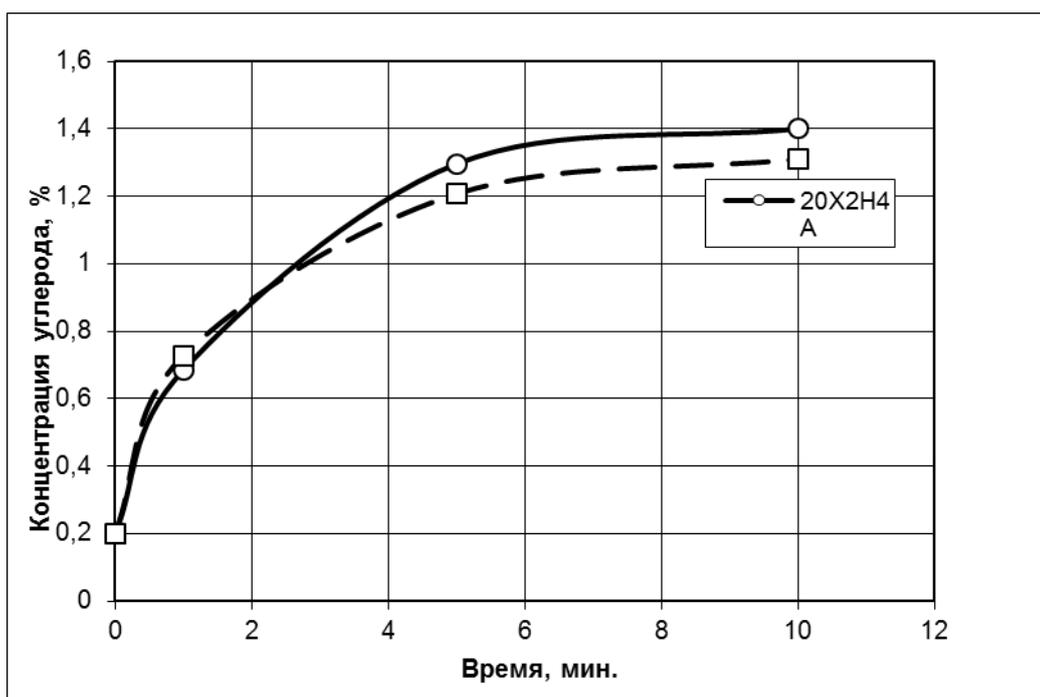


Рис. 2. Изменение поверхностной концентрации углерода в процессе вакуумной цементации при 940 °C образцов из сталей 20 и 20X2H4A в атмосфере низкого давления (экспериментальные данные) [7]

При этом при расчетах по формуле (2) в качестве  $C_{амм}$  следует подставлять соответствующее значение предельной насыщенности углеродом аустенита, соответствующей активности, равной 1 (см. рис. 1).

В работе [15], с учетом прямой зависимости между концентрацией углерода и содержанием ацетилена в рабочей среде, установлена ведущая реакция разложения ацетилена:



Такая точка зрения соответствует предположению, сделанному в работе [16], что первым этапом диссоциации молекул ацетилена является образование из каждой молекулы двух радикалов СН, имеющих три ненасыщенных связи. Эти связи стимулируют развитие хемосорбции, способствуют удержанию части радикалов на поверхности и их последующему каталитическому разложению на углерод и водород. Незавершенное электронное строение атомов железа (незаполненная  $d$ -орбиталь) обуславливает их высокое сродство к углероду. Атомы железа способствуют разрыву  $\sigma$ -связи С-Н, вступают в связь с атомами углерода, переходящими в твердорастворное состояние и диффундирующими вглубь металла. Одновременно другая часть радикалов СН выступает в качестве носителей углерода, удаляемого с насыщаемой поверхности [17]. Экспериментально присутствие радикалов СН подтверждено полученными А.Е. Смирновым результатами спектрального анализа ионизированной атмосферы [18].

## Литература

1. *Otto F.J.* Vacuum carburizing of aerospace and automotive materials / F.J. Otto, D.H. Herring // Heat Treating Progress, 2005. – Т. 5. – №. 1. – С. 33-37.
2. *Kula, P.* New vacuum carburizing technology / P. Kula, J. Olejnik, J. Kowalewski // Heat Treating Progress, 2001. – Vol. 1. – № 1. –Р. 57–65.
3. *Atena H.* Niederdruck-Aufkohlung mit Hochdruck-Gasabschreckung: Grundlagen, Einsatzmöglichkeiten und Anlagentechnik / H. Atena, F. Schrank // HTM. Härtereitechnische Mitteilungen, 2002. – Vol. 4. – No. 57. – P. 247-256.
4. *Смирнов, А.Е.* Применение вакуумной термической и химико-термической обработки для упрочнения тяжело нагруженных деталей машин, приборов и инструмента / А.Е. Смирнов, М.Ю. Семенов // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. – 2014. – № 2. – DOI: 10.7463/0214.0700036 (дата обращения 10.01.2016).
5. *Reinhold, B.* Plasma carburizing: exotic with potential // International Heat Treatment & Surface Engineering, Dec. 2009. – Vol. 3. – No. 4. – P. 136-140.
6. *Семенов М.Ю.* Проектирование технологий поверхностного упрочнения высоконагруженных зубчатых колес на основе расчетного метода // Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2014. – № 2. – С. 16-22.
7. *Семенов, М.Ю.* Расчет концентрационных кривых углерода при вакуумной цементации сталей / М.Ю. Семенов, А.Е. Смирнов, М.Ю. Рыжова // Металловедение и термическая обработка металлов, 2013. – № 1(691). – С. 38-42.
8. *Родионов А.В.* Расчет концентрационных кривых углерода при цементации в активированной газовой среде / А.В. Родионов, Н.М. Рыжов, Р.С. Фахуртдинов, Е.Н. Жидков // Металловедение и термическая обработка металлов, 1991. – № 7. – С. 28-31.
9. *Фромм, Е.* Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Е. Фромм, Е. Гебхардт – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
10. *Рыжов Н.М.* Вакуумная цементация хромоникелевых сталей / Н.М. Рыжов, А.Е. Смирнов, Р.С. Фахуртдинов, А.И. Мордовин // Металловедение и термическая обработка металлов, 2008. – № 2. – С. 25-29.

11. *Рыжов Н.М.* Особенности вакуумной цементации в ацетилене теплостойкой стали / Н.М. Рыжов, А.Е. Смирнов, Р.С. Фахуртдинов, Л.М. Мулякаев, В.И. Громов // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2004. – № 6. – С. 10-15.
12. *Семенов М.Ю.* Управление строением цементованных слоев теплостойких сталей. Часть I. // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2013. – № 5(695). – С. 31-38.
13. *Семенов М.Ю.* Управление строением цементованных слоев теплостойких сталей. Часть II. // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2013. – № 6(696). – С. 32-37.
14. *Andersson, J.O.* Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science / J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, Sh. Pingfang, S. Bo // *Calphad*, 2002. – Т. 26. – №. 2. – С. 273-312.
15. *Семенов М.Ю.* Кинетика массопереноса углерода и азота в ионизированных атмосферах / М.Ю. Семенов, А.Е. Смирнов, П.Н. Демидов, М.М. Лашнев // *Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн*, 2012. – № 9. – DOI: 10.7463/0912.0452489 (дата обращения 10.01.2016).
16. *Мордовин А.И.* Анализ эффективности газовых сред при вакуумной цементации / А.И. Мордовин, А.Е. Смирнов, Л.П. Фомина, Н.М. Рыжов // *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2008. – № 11. – С. 31–35.
17. *Теснер П.А.* Образование углерода из углеводородов газовой фазы. – М.: Химия, 1972. – 136 с.
18. *Смирнов А.Е.* Разработка способов активного контроля и автоматизация процесса ионной цементации легированных сталей: дис. ... канд. техн. наук. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1991. – 198 с.