

УДК 621.785.616:620.193

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА С АГРЕССИВНОЙ СРЕДОЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ

© 2016 О.М. Тимохова, О.Н. Бурмистрова

Ухтинский государственный технический университет

Статья поступила в редакцию 18.03.2016

В статье предложена комплексная технология обработки и восстановления деталей машин, которая состоит из химико-термической обработки с последующим нанесением газотермического покрытия. В результате данной комплексной обработки сталь имеет в своём составе редкоземельные металлы, что в свою очередь, позволяет повысить коррозионную стойкость в 1,5-2 раза.

Ключевые слова: *коррозия, износостойкость, сталь, химико-термическая обработка*

Надёжность, долговечность, коррозионная износостойкость – основные параметры, определяющие нужную работу деталей лесотранспортных машин, а значит, и всего механизма. Однако в наше время остро стоит вопрос об улучшении этих параметров. Для этого необходимо внедрение новых технологий ремонта изношенных деталей, а также изготовление новых на заводах-изготовителях. Основными причинами разрушения деталей являются: коррозионный износ, механический износ, внутренняя усталость, хрупкость, трение и другие. Химико-термическая обработка позволяет увеличить коррозионную стойкость детали и подготовить деталь для напыления.

Для уменьшения коррозионного износа детали предлагается технология обработки и восстановления, которая состоит из химико-термической обработки (ХТО) с последующим нанесением газотермического покрытия. В результате такой обработки сталь имеет в своём составе редкоземельные металлы, что позволяет повысить коррозионный износ в 1,5-2 раза. ХТО стали является перспективным направлением нейтрализации вредного влияния серы и фосфора на процесс наводороживания, а также на изменения электродного потенциала фаз, в результате которой происходит насыщение поверхности стали алюминием, кальцием и титаном.

Цель работы: изучить влияние агрессивной среды на износостойкость и коррозионную стойкость и выявить зависимость химического состава стали, коррозионной и износостойкости.

Перед непосредственным газотермическим напылением предлагается обработать образец стали 20Х не стандартными методами (например, струйно-абразивной обработкой), а ХТО, что позволит улучшить сцепляемость «напылённый слой-подложка». Были проведены экспериментальные исследования по ХТО и термической обработке стали. Для эксперимента были выбраны электролиты: 3%-ный раствор NaOH, 3%-ный раствор уксусной кислоты, газоконденсатная смесь, пресная и морская вода. Были изготовлены ролики из стали 20Х, которые подвергали микролегированию поверхности при ХТО.

Комплексное легирование поверхности при термической обработке возможно при цементации

стали, где в качестве химического реагента используется карбюризатор, содержащий углерод, легирующие элементы. Технологический режим ХТО заключается в цементации при температуре 900-1080°C, закалке – при температуре 850°C, последующем низком отпуске. Охлаждение легированных сталей после закалки в различных технических маслах, а также водных растворах щелочей позволяет избежать остаточных внутренних напряжений и трещин. В исследовании масло было заменено водным раствором по массе, (%): моносulfидного натрия (NaHS) – 2-5, боргидрида натрия (NaBH₄) – 0,4-0,74.

После этого образцы из легированной стали и образцы из стали 20Х без микролегирования прошли цементацию по стандартной схеме, они были исследованы на износо- и коррозионную стойкость. Исследования проведены на специально сконструированной установке, позволяющей поддерживать агрессивную естественную внешнюю среду с включениями продуктов износа. Кварцевый песок (фракции ≈ 70 мкм) был выбран в качестве абразивной массы, который был подвержен обработке в качестве создания агрессивной среды 3%-ным раствором уксусной кислоты, газоконденсатной смеси, морской и пресной воды. По окончании каждого эксперимента определялась степень наводороживания методом анодного растворения.

В результате эксперимента было выяснено, что после 4 часов трения содержание водорода в поверхностном слое увеличилась в 2,8 раза у образцов, прошедших обычную цементацию и закалку в масле, у роликов с микролегированием увеличили содержание водорода всего на 0,8%. Увеличение скорости изнашивания вызвано разупрочнением стали вследствие чрезмерной накачки водорода и охрупчивания поверхности трения. Следует отметить, что с увеличением давления p ($p = 0,05-0,20$ МПа) абразивной массы на образец время до наступления охрупчивания поверхности образца возрастает. Это объясняется тем, что водород, растворяясь в металле, диффундирует в зону повышенных температур и максимальных пластических деформаций. С повышением давления глубина пластических деформаций увеличивается, плотность дислокаций в металле возрастает, что увеличивает интенсивность наводороживания. Очевидно, при давлении $p = 0,05$ МПа удельное содержание водорода в стали достигает критической величины уже в течение 20 мин. эксперимента, и поэтому минимальная величина скорости изнашивания нами не была зарегистрирована.

Тимохова Оксана Михайловна, кандидат технических наук, заведующая кафедрой «Инжиниринг технологических машин и оборудования». E-mail: otimohova@ugtu.net
Бурмистрова Ольга Николаевна, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Технологии и машины лесозаготовок». E-mail: oburmistrova@ugtu.net

С целью подтверждения влияния наводороживания на скорость изнашивания было проведено исследование стали 08ХН2Д, не обработанную электролитом абразивную массу при давлении $p = 0,02$ МПа. Из анализа полученных данных видно, что увеличения удельного содержания водорода в стали не происходит, а скорость изнашивания в этом случае является постоянной величиной. Исследования, проведённые для других сред, показали аналогичные результаты.

Для определения коррозионной стойкости образцы из стали 20Х, предварительно зачищенные на наждачном круге, обезжиренные ацетоном, взвешивали и подвешивали в сосуде (рис. 1) на нейлоновой нити таким образом, чтобы часть образцов была полностью погружена в среду смазочного масла, а другая находилась в газовой фазе на расстоянии 10-15 см от смазочного масла. После герметизации сосуд закрывали и перемешивали. Продолжительность опытов составляла 15 суток. Для создания условий периодического смачивания поверхности стали агрессивным электролитом ячейки дважды в сутки интенсивно встряхивали. Продукты коррозии удаляли травлением образцов в 2%-ном растворе HCl в ацетоне в течение 5 мин. Взвешивание образцов проводили на аналитических весах ВЛР-200г с точностью 10^{-4} г.

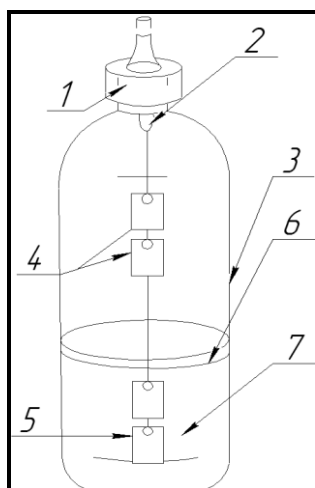


Рис. 1. - Ячейка для коррозионных испытаний:

1 – крышка с ниппельным клапаном; 2 – кронштейн для крепления образцов; 3 – ячейка; 4 – образцы стали 20Х, ХТО; 5 – образцы 20Х, ХТО с микролегированием; 6 – уйат-спирит; 7 – среда смазочного масла

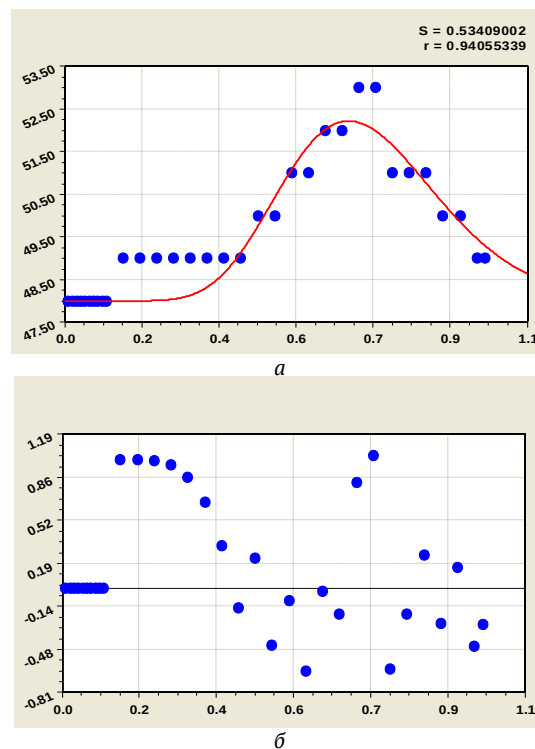


Рис. 2. Исследование твердости покрытия от состава охлаждающей среды:

a – график зависимости; б – остатки модели; S – дисперсия; r – коэффициент корреляции; по вертикали – HRC₃, по горизонтали NaBH₄

В каждой серии опытов определяли скорость коррозии в агрессивной среде. Исследуемые образцы при ХТО охлаждались при разной концентрации борогидрита натрия в жидкости. Данные приведены в табл. 1. В программной среде Curve Expert получена модель закономерности влияния борогидрита натрия в охлаждающей жидкости на физико-механические свойства детали. График зависимости представлен на рис. 2.

Таблица 1. Исследование состава охлаждающей среды

Охлаждающая среда	Состав	Твёрдость, HRC ₃	Скорость коррозии, г/м ² ч	Интенсивность изнашивания образцов, мг/100 ч
1	2	3	4	5
Масло	Классич.	49	48,0272	40,1
Вода	0,01NaBH ₄	48	4,9751	39,8
	0,02NaBH ₄	48	4,8991	39,3
	0,03NaBH ₄	48	4,8765	39,4
	0,04NaBH ₄	48	4,6754	38,8
	0,05NaBH ₄	48	4,6766	38,4
	0,06NaBH ₄	48	4,7532	38,3
	0,07NaBH ₄	48	4,7543	37,4
	0,08NaBH ₄	48	4,6896	37,8
	0,09NaBH ₄	48	4,6461	36,2
	0,10NaBH ₄	48	4,7564	36,5
	0,14NaBH ₄	49	4,7456	35,8
	0,18NaBH ₄	49	4,6545	34,6
	0,22NaBH ₄	49	4,6132	32,4
	0,26NaBH ₄	49	4,6124	30,6
	0,30NaBH ₄	49	4,6654	29,1
	0,34NaBH ₄	49	4,6376	29,4

1	2	3	4	5
	0,38NaBH ₄	49	4,6543	29,8
	0,42NaBH ₄	49	4,6461	28,9
	0,46NaBH ₄	50	4,5867	29,1
	0,50NaBH ₄	50	4,5678	29,5
	0,54NaBH ₄	51	4,5661	29,3
	0,58NaBH ₄	51	4,5511	29,0
	0,62NaBH ₄	52	4,5210	28,9
	0,66NaBH ₄	52	4,4498	28,6
	0,70NaBH ₄	53	4,4687	28,7
	0,74NaBH ₄	53	4,4588	28,1
	0,78NaBH ₄	51	4,4577	28,8
	0,82NaBH ₄	51	4,5342	29,2
	0,86NaBH ₄	51	4,5464	29,5
	0,90NaBH ₄	50	4,5322	29,3
	0,94NaBH ₄	50	4,6123	29,9
	0,98NaBH ₄	49	4,6234	30,1
	1,0 NaBH ₄	49	4,6466	30,5
	1,1 NaBH ₄	48	4,7654	31,9
	1,2NaBH ₄	48	4,7686	31,7
	1,3NaBH ₄	46	4,7732 (отсл. слоя)	33,8

Таким образом, зависимость твердости упрочненного слоя от количества борогидрита натрия в охлаждающей жидкости примет следующий вид:

$$y = 5,5864 \cdot x^{13,4185} \cdot \exp(-19,8932 \cdot x) + 48.$$

Аналогичным образом получена математическая модель, отражающая изменение скорости коррозии от количества борогидрита натрия в охлаждающей жидкости (рис. 3).

Следовательно, математическая модель изменения скорости коррозии от количества борогидрита натрия будет выглядеть следующим образом:

$$y = 9,482176 \exp(0,013641 \cdot x) - 5,0622148 \cdot x^{0,023562}.$$

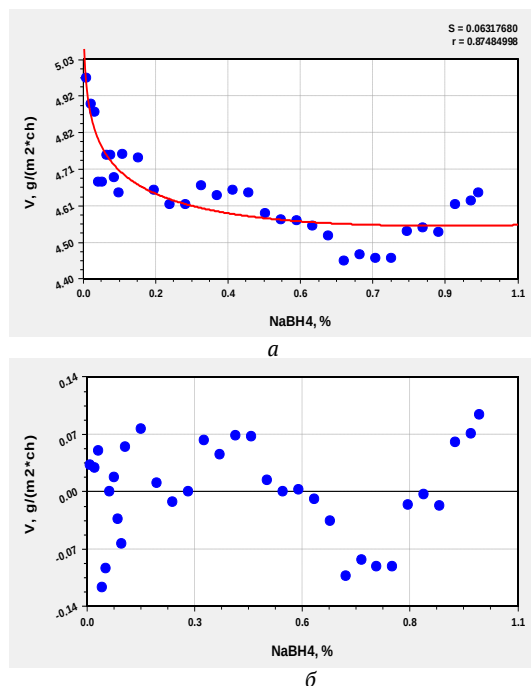


Рис. 3. Изменение скорости коррозии от количества борогидрита натрия в охлаждающей жидкости: а – график зависимости; б – остатки модели; S – дисперсия; r – коэффициент корреляции

На рис. 3 видно, что введение уже относительно небольшого количества борогидрита натрия в охлаждающую жидкость (0,4%) замедляет коррозию стали более, чем в 2,5 раза. Увеличение концентрации до 1% значительно усиливает защитные свойства поверхностного слоя. Однако, надо отметить, что при повышении концентрации борогидрита натрия более 1% на поверхности стали наблюдается отслоение упрочнённого слоя. Следовательно, наиболее оптимальной концентрацией борогидрита натрия следует считать концентрацию от 0,4% до 0,74%.

Таким образом, разработанная технология изготовления деталей позволяет путём микролегирования поверхностных слоёв металла, принципиально не изменяя химического состава стали, понижать скорость коррозии металла, т.е. уменьшать степень наводораживания.

Следующим этапом исследований являлся вопрос изучения влияния фосфора и серы на процесс наводораживания. Как отмечалось раньше, отрицательное влияние серы на механические свойства металла, его коррозионную стойкость изучены и постоянно исследуются, то влияние фосфора на коррозионные процессы исследованы недостаточно. Фосфор, растворяясь в феррите при комнатных температурах, при низких температурах выделяется из феррита и образует при этом химическое соединение Fe₃P. Микротрещины, образованные при эксплуатации металла за счёт разрушения химического соединения, играют при наводораживании стали такую же роль, как сера и дислокации. Это подтверждается экспериментом, который был проведён на образцах из стали 20X. На рис. 4 представлена микроструктура образца стали 20X, который был предварительно помещён в камеру при температуре -40°C, а затем был помещён в агрессивную среду, где подвергся наводораживанию при одновременном механическом воздействии. Образовавшаяся трещина носит следы коррозионного процесса, образуется по границам зёрен феррита, где и располагаются химические соединения Fe₃P. На фотографии видно, что трещина образуется на границе зерна и при выходе на поверхность значительно расширяется.

Иную картину наблюдаем у образца, который изготовлен из той же марки стали и также помещён в

холодильную камеру, но не подвергался воздействию агрессивной среды (рис. 5).

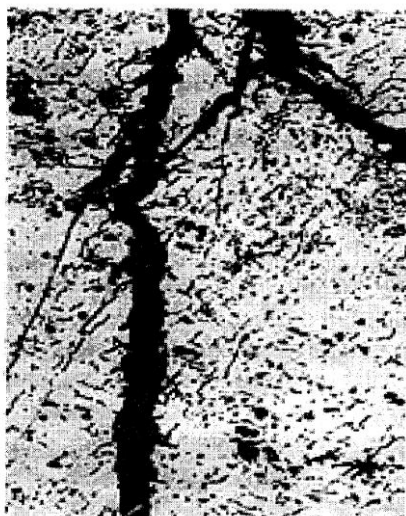


Рис. 4. Образование микротрещины при низких температурах (сталь 20X) $\times 780$

Иную картину наблюдаем у образца, который изготовлен из той же марки стали и также помещён в холодильную камеру, но не подвергался воздействию агрессивной среды (рис. 5). На рис. 5 представлена микроструктура образца сталь 20X, который был предварительно помещён в камеру при температуре -40°C , а затем подвергнут знакопеременным циклическим нагрузкам при комнатной температуре в обычной атмосфере. Видно, что трещина образуется вокруг зёрен, но не распространяется вдоль границ. Как видно, повышенное содержание фосфора в стали также

способствует процессу наводороживания, так как фосфор вызывает образование микротрещин, которые служат коллекторами для атомов водорода. Кроме того, фосфиды, как и сульфиды, являются активаторами процесса абсорбции водорода и изменяют термодинамический потенциал металла. Исследуемые образцы после наводороживания и выдержке в агрессивной среде исследовали на коррозионную стойкость, используя гравиметрический метод испытаний. Результаты исследования приведены в табл. 2.

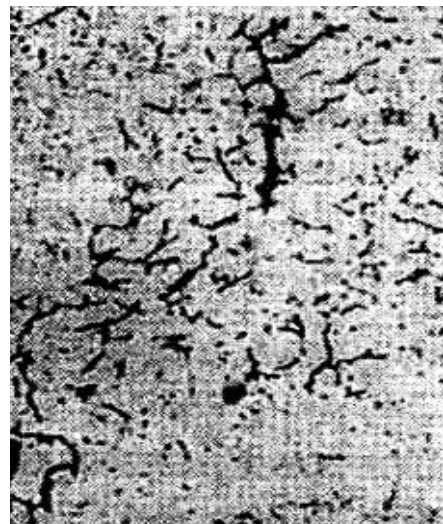


Рис. 5. Образование микротрещины при низких температурах в стали 20X без воздействия агрессивной среды. $\times 780$

Таблица 2. Результаты исследований коррозионной стойкости образцов после наводороживания

Наименование опыта, сталь 20X	Масса		Разница	Время экспозиции, ч	Потеря массы 10^{-3} , г/м ² ч	Скорость коррозии, 10^{-3} мм/год
	до, г	после, г				
до наводороживания	21,2343	21,2313	0,0030	18	91,5308	91,5430
	22,0542	22,0492	0,0050	26	91,6059	102,2508
после наводороживания	21,7053	22,6948	0,0105	18	184,5915	204,8625
	22,6542	22,5492	0,0108	26	113,2159	182,2508

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что образцы из стали 20X после наводороживания и испытаний в агрессивной среде имеют более высокую коррозионную стойкость, по сравнению с образцами, предварительно охлаждёнными до минусовых температур, наводороженными и испытанными в агрессивной среде.

Для более полного выяснения данной зависимости проведен микроструктурный анализ образования трещин при коррозии исследуемых образцов. Характер образования питтингов у исследуемых образцов после выдержки в агрессивной среде в течение 100 часов имеет некоторые различия. По характеру образования питтингов исследуемые образцы не имеют относительно равные границы питтинга. Иная картина наблюдается в образцах, исследованных при минусовых температурах (питтинги образуют рваную, острую геометрию рисунка), по скорости коррозии можно предположить, что при минусовых температурах в местах выделения из феррита фосфора образуются

ловушки для атомарного водорода. Атомарный водород в силу своей активности может вступать в реакцию с сульфидами серы, создавать повышенное парциальное давление, что и приводит к развитию и распространению трещины внутри металла.

Выводы: можно предположить, что на развитие коррозионного растрескивания конструкций, работающих в условиях минусовых температур в агрессивной среде, одним из основных влияющих факторов является наличие фосфора и серы в металле. Наличие неметаллических включений существенно влияет на процессы наводороживания и, как следствие, на коррозионные разрушения, старение материала. Механизм коррозионного старения связан со структурными изменениями металла в процессе его эксплуатации не только с деформационно-пластическим упрочнением, но и с изменением химического состояния металла, вызванного выделением фосфора из феррита и насыщением водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Тимохова, О.М. Исследование коррозионной стойкости стали после термической обработки // IX междунар. молодёжная науч. конф. «Севергеозкотех-2008»: мат-лы конф. (19-21 марта 2008 г., Ухта): в 3 ч.; ч. 1. – Ухта: УГТУ, 2008. С. 254-256.
2. Тимохова, О.М. Исследование наноматериалов при поверхностном упрочнении деталей лесных машин / О.М. Тимохова, Н.Р. Шоль // Система. Методика. Технологии. 2012. №4 (6). С. 29-31.
3. Тимохова, О.М. К вопросу водородного охрупчивания стали // Сборник научных трудов по итогам междунар. науч.-техн. конф.: Новые материалы и технологии в машиностроении. Вып. 12. Под ред. Е.А. Памфилова. – Брянск: БГИТА, 2010. С. 120-122.
4. Тимохова, О.М. Мониторинг коррозионных разрушений конструкций машин и оборудования отрасли / О.М. Тимохова, Н.Р. Шоль, Г.Б. Коптяева // Актуальные проблемы развития лесного комплекса: мат-лы междунар. науч.-техн. конф. – Вологда: ВоГТУ, 2010. С. 225-228.
5. Тимохова, О.М. Особенности протекания коррозии при минусовых температурах // IX междунар. молодёжная науч. конф. «Севергеозкотех-2008»: мат-лы конф. (19-21 марта 2008 г., Ухта): в 3 ч.; ч. 1. – Ухта: УГТУ, 2008. С. 256-258.
6. Тимохова, О.М. Перспективы применения газотермического напыления для восстановления деталей машин / О.М. Тимохова, Н.Р. Шоль, Г.Б. Коптяева // Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня: мат-лы 12-й междунар. науч.-практ. конф. в 2-х ч.; ч. 1. – СПб.: Политех. ун-т, 2010. С. 217-220.
7. Тимохова, О.М. Повышение коррозионной стойкости технологического оборудования и деталей машин / О.М. Тимохова, Н.Р. Шоль, Г.Б. Коптяева // Научно-технический вестник Поволжья. 2011. №3. С. 141-144.
8. Тимохова, О.М. Повышение коррозионной стойкости деталей лесотранспортных машин: Автореф... дис. канд. техн. наук. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2013. 22 с.

RESEARCHES OF INTERACTION OF METAL SURFACE WITH CORROSIVE MEDIUM DEPENDING ON PROCESSING TECHNOLOGY

© 2016 O.M. Timokhova, O.N. Burmistrova

Ukhta State Technical University

In article the complex technology of processing and restoration the machine details which consists of chemical heat treatment with the subsequent coating a gas-thermal covering is offered. As a result of this complex processing steel incorporates rare-earth metals that in turn, allows to increase the corrosion resistance by 1,5-2 times.

Key words: *corrosion, wear resistance, steel, chemical heat treatment*

Oksana Timokhova, Candidate of Technical Sciences, Head of the Department "Engineering of Technological Machines and Equipment". E-mail: otimohova@ugtu.net
Olga Burmistrova, Doctor of Technical Sciences, Head of the Department "Technologies and Machines of Timber Cuttings". E-mail: oburmistrova@ugtu.net