

УДК 669.011/.012:502.174

А. П. Ласковнѣв<sup>1</sup>, А. И. Гарост<sup>2</sup>, Е. В. Кривоносова<sup>2</sup><sup>1</sup>ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси» (ФТИ НАН Беларуси),<sup>2</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет» (БГТУ), г. Минск, Беларусь

### УСТОЙЧИВОСТЬ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА К ВОЗДЕЙСТВИЮ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ СОЗДАНИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ОХЛАЖДАЮЩИХ СРЕД

*Обоснованы физико-химические процессы на границе металл-охлаждающая среда, создана на основе отечественных водорастворимых полимеров (полиакриламидов, полиакрилатов) не обладающая огнеопасностью и вредным воздействием на организм человека универсальная технологическая среда для термической обработки металлов, которая в зависимости от концентрации моделирует условия охлаждения в существующих средах, в т.ч. масляных. Приведены результаты сравнительных исследований особенностей термической обработке углеродистых сталей в традиционно применяемых охлаждающих средах (воде, масле) и созданных на основе водорастворимых полимеров. Исследовано влияние охлаждающей среды на качество поверхности закаливаемых изделий, при этом весовым методом, методом погружения, методом снятия поляризационных кривых и диаграмм Эванса исследовались массообменные процессы на межфазной границе металл – охлаждающая среда. Методом сканирующей электронной микроскопии определены структура и микросостав пленок образованных на закаленной поверхности, а также отдельные составляющие таких пленок.*

*Ключевые слова.* Синергетика, надежность, коррозия, термическая обработка, охлаждающие среды, железоуглеродистые сплавы, поверхностные пленки, микросостав включений, базовые отрасли промышленности, технологические и материаловедческие принципы, перспективные направления исследований.

A. P. Laskovnev, A. I. Harast, E. V. Kryvonosova.

### STABILITY OF COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE MATERIAL TO THE ENVIRONMENTAL EFFECTS WHEN CREATING POLYACRYLONITRILE COOLING MEDIA

*Physical-chemical processes at the metal-cooling medium are grounded. Based on local water soluble polymers (polyacrylamide, polyacrylates), which are non-flammable, having no harmful effects on human body, universal technological media is created for thermal treatment of metals. Depending on the concentration, this media simulates the cooling conditions in existing media, including oil ones. The results of the comparative research of thermal treatment of carbon steels in traditionally used cooling media (water, oil) and created on the basis of water-soluble polymers are shown. The influence of the cooling media on the surface quality of the hardened products was investigated. Mass exchange processes at the metal - cooling media interface were studied with weighting method, dipping method, and the method of removing polarization curves and Evans diagrams. The structure and microcomposition of the films formed on a hardened surface, and also individual components of such films are determined with scanning electron microscopy.*

*Key words.* Synergy, reliability, corrosion, thermal treatment, cooling media, iron-carbon alloys, surface film, microcomposition of inclusions, basic industries, technology and material science principles, promising areas of research.

А. П. Ласковнєв, А. І. Гарост, Е. В. Кривоносова

### СТІЙКІСТЬ СКЛАДУ І СТРУКТУРИ МАТЕРІАЛУ ДО ВПЛИВУ ФАКТОРІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ СТВОРЕННІ ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛЬНИХ ОХОЛОДЖУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ

*Обґрунтовано фізико-хімічні процеси на межі метал-охолоджуюча середина, створене на основі вітчизняних водорозчинних полімерів (поліакриламід, поліакрилатів) яка не володіє вогнебезпечністю і шкідливим впливом на організм людини універсальна технологічне середовище для термічної обробки металів, яка в залежності від концентрації моделює умови охолодження в існуючих середовищах, в т.ч. масляних. Наведено результати порівняльних досліджень особливостей термічної обробці вуглецевих сталей в традиційно застосовуваних охолоджуючих середовищах (воді, маслі) і створених на основі водорозчинних полімерів. Досліджено вплив охолоджуючої середовища на якість поверхні гартованих виробів, при цьому ваговим методом, методом занурення, методом зняття поляризаційних кривих і діаграм Еванса досліджувалися масообмінні процеси на міжфазній межі метал - охолоджуюча середина. Методом скануючої електронної мікроскопії визначені структура і мікросклад плівок утворених на загартованій поверхні, а також окремі складові таких плівок.*

*Ключові слова.* Синергетика, надійність, корозія, термічна обробка, охолоджуючі середовища, залізовуглецевих сплави, поверхневі плівки, микросостав включень, базові галузі промисловості, технологічні та матеріалознавчі принципи, перспективні напрямки досліджень.

Бурное внедрение синергетики [1] во все фундаментальные и прикладные науки, в образование, культуру и общественные процессы, в том числе в материаловедение, безусловно, стимулировало поиск и разработку более эффективных технологий создания материалов нового поколения с принципиально иным взаимодействием с окружающей средой.

Создание этих технологий можно рассматривать с позиций равновесного и неравновесного материаловедения.

Принципы равновесного материаловедения отвечают концепции устойчивого (стабильного) существования материалов, основанных на сохранении их эксплуатационных свойств как можно дольше во времени. Долговечность материалов достигается путем обеспечения инертности (пассивности) материала по отношению к переменным факторам окружающей среды. Равновесные материалы полностью отвечают методологии: «состав – структура – свойства». Стабильность последних поддерживается устойчивостью состава и структуры материала к воздействию факторов окружающей среды.

Для динамических систем [1] необходимо обеспечение активного взаимодействия элементов системы с окружающей средой, их непрерывная адаптация к условиям эксплуатации, самодостраивание, самовосстановление свойств, самоконтроль функционирования и корректировка поведения. Долговечность материала здесь рассматривается не как долговечность материала сама по себе, а как долговечность системы «материал – окружающая среда». В этом случае более правильно, на наш взгляд, говорить не о способности сохранения свойств материала во времени, а о поведении материала, о характере изменения свойств, о совместимости, дополнительности, разделении и самосогласовании функций и способности материала перестраивать свою структуру и свойства в зависимости от вида и, наконец, о степени внешнего воздействия. Такие материалы неравновесны по своей природе. Для их создания необходима другая методология – методология неравновесного материаловедения, а именно «состав – структура – свойства – организация – функция – поведение» [2]. К важнейшим принципам неравновесного материаловедения можно также отнести синергизм сильных и слабых воздействий и методов обработки и модифицирования материалов, полимасштабность процессов формирования структуры и свойств, равновесно-неравновесный фактор, единство и противоположность поверхностных и объемных свойств, их дополнительности, взаимообусловленность и другие.

При создании перспективных охлаждающих сред для термической обработки необходимо исследовать ряд качественных характеристик, в том числе окисление при контакте с нагретой поверхностью изделия, интенсивность охлаждения, гидродинамические условия охлаждения, взаимодействие с оксидами металла для обеспечения нужного качества получаемой поверхности, влияние образующихся пленок на характер дальнейшего охлаждения детали, получаемую структуру, прокаливаемость, физико-механические свойства поверхности и детали в целом. Только учет максимально возможного количества факторов позволит обеспечить дальнейшее увеличение эксплуатационных характеристик материалов.

#### **Разработка охлаждающих сред для термической обработки с новым уровнем свойств**

Разработанный авторами способ термической обработки изделий из черных металлов [3-4] предполагает использование принципиально новых экологически чистых составов охлаждающих технологических сред, являющихся водными растворами высокомолекулярного соединения, в качестве которого используется нейтрализованный водный раствор продукта щелочного гидролиза полиакрилонитрильного полимера с концентрацией 0,3÷3,0 мас.%. При использовании созданных сред отпадает необходимость очистки деталей от масел, улучшаются экологические условия в термических цехах, снимается проблема утилизации отходов охлаждающей среды. Реализация технологии позволит охлаждать детали с необходимой по технологии скоростью и получать требуемые структуру и твердость. Стоимость разработанных сред на порядок ниже масляных.

#### **Исследование физико-химических процессов на межфазной границе металлическое изделие – охлаждающая среда**

Для прогнозирования условий, обеспечивающих получение светлой поверхности изделий и сравнения технологических возможностей различных сред, целесообразно изучить физико-химические процессы на границе металл – охлаждающая среда. Наиболее достоверные результаты можно получить при изучении коррозионных явлений на межфазных границах.

В данной работе при определении коррозионной стойкости металлов в водном растворе акрилового полимера использовали методы погружения, весовой (ГОСТ 6243-75), а также строили поляризационные кривые и диаграммы Эванса.

По изменению массы рассчитывали весовой показатель коррозии  $K_m$ , а из него определяли ток коррозии  $i_m, A/m^2$ .

$$i_m = K_m / q, \quad (1)$$

где  $q$  – электрохимический эквивалент металла, г/(Ач).  
Весовой показатель коррозии определяется по формуле

$$K_m = \Delta m / (S \times \tau), \tag{2}$$

где  $\Delta m$  – потеря массы образца, г;  
 $S$  – площадь погруженного образца, м<sup>2</sup>;  
 $\tau$  – время, ч.

Расчитанную величину тока коррозии сравнивали с величиной тока, полученной из поляризационных кривых (далее ПК).

Для снятия ПК использовали потенциометрический метод. Равновесный потенциал устанавливался через 5 минут, выдержка образца при установившемся потенциале составляла 2 минуты. Смещение потенциала производили через 2, 5, 10, 15 и 20 мВ в катодную и анодную стороны. Диаграммы Эванса строили в координатах ток коррозии – потенциал.

Из поляризационных кривых для закаленной стали 45 (рис. 1) находим, что на анодной ПК наблюдается участок пассивации в области потенциалов 150-350 мВ при критической плотности тока, равной 70 мкА/см<sup>2</sup>. Результаты исследований коррозионного поведения металлических образцов (табл. 1), рассчитанные по формулам (1) и (2), показывают, что сталь 45 в 5%-ном водном растворе акриловых полимера имеет балл стойкости 5.

Таблица 1. Показатели коррозии стали 45 в водном растворе акрилового полимера

Материал	Весовой показатель коррозии $K_m$ , г/(м <sup>2</sup> ч)	Ток коррозии $i_m$ , мкА/ м <sup>2</sup>	Линейный показатель коррозии $K_p$ мм/год	Балл стойкости
Сталь 45	0,05318	5,10	0,0591	5

**Влияние охлаждающей среды на поверхность закаливаемых изделий.** В ряде случаев охлаждающие среды оказывают вредное влияние на поверхность изделий [3]. Однако отсутствуют глубокие исследования, как структуры, так и состава, в том числе микросостава, образующихся фаз. Изучение коррозионных характеристик показывает, что в водно-акриловых охлаждающих средах уже при комнатной температуре поверхность стальных изделий подвергается пассивации (рис. 1). Вероятно, данным явлением можно объяснить образование тонких (напоминающих воронение) плотно прилегающих к основному металлу пленок после охлаждения от закалочных температур в водно-акриловых охлаждающих средах.

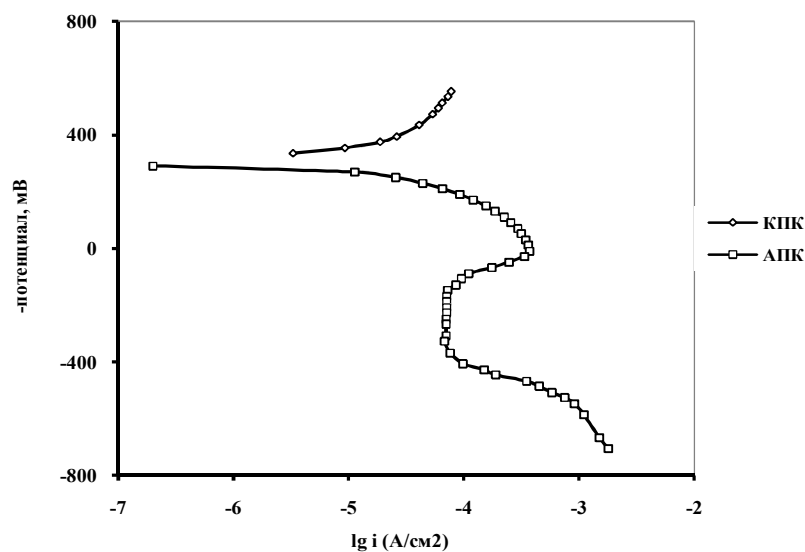


Рис. 1 – Поляризационные кривые стали 45, закаленной в 5%-ном водном растворе акриловых полимеров (КПК - катодная поляризационная кривая, АПК - анодная поляризационная кривая)

Для исследования влияния охлаждающих сред на характеристики образующихся пленок, что сказывается на поведении всей системы «состав – структура – свойства – организация – функция – поведение», при различных вариантах охлаждения (в воде, масле, растворах полимеров) проведены опыты на втулках шпинтона из стали 45.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии структуры и микросостава поверхностных пленок, закаленных в воде, образцов стали 45, показывают наличие несплошных неоднородных по составу (табл. 2) пленок (рис. 2) разной толщины и зернистости, средний состав (рис. 2а) которых соответствует оксидам и карбидам предпочтительно железа сложного состава. Микросостав каждой из составляющих пленки неоднороден. Более темные составляющие пленки относятся к алюмосиликатам (поз. 1 рис. 2а), а светлая составляющая пленки (поз. 2 рис. 2а) соответствует карбидам железа со значительно меньшей степенью окисленности металлической составляющей и с практически полным отсутствием в составе глинозема, корунда и силикатов.

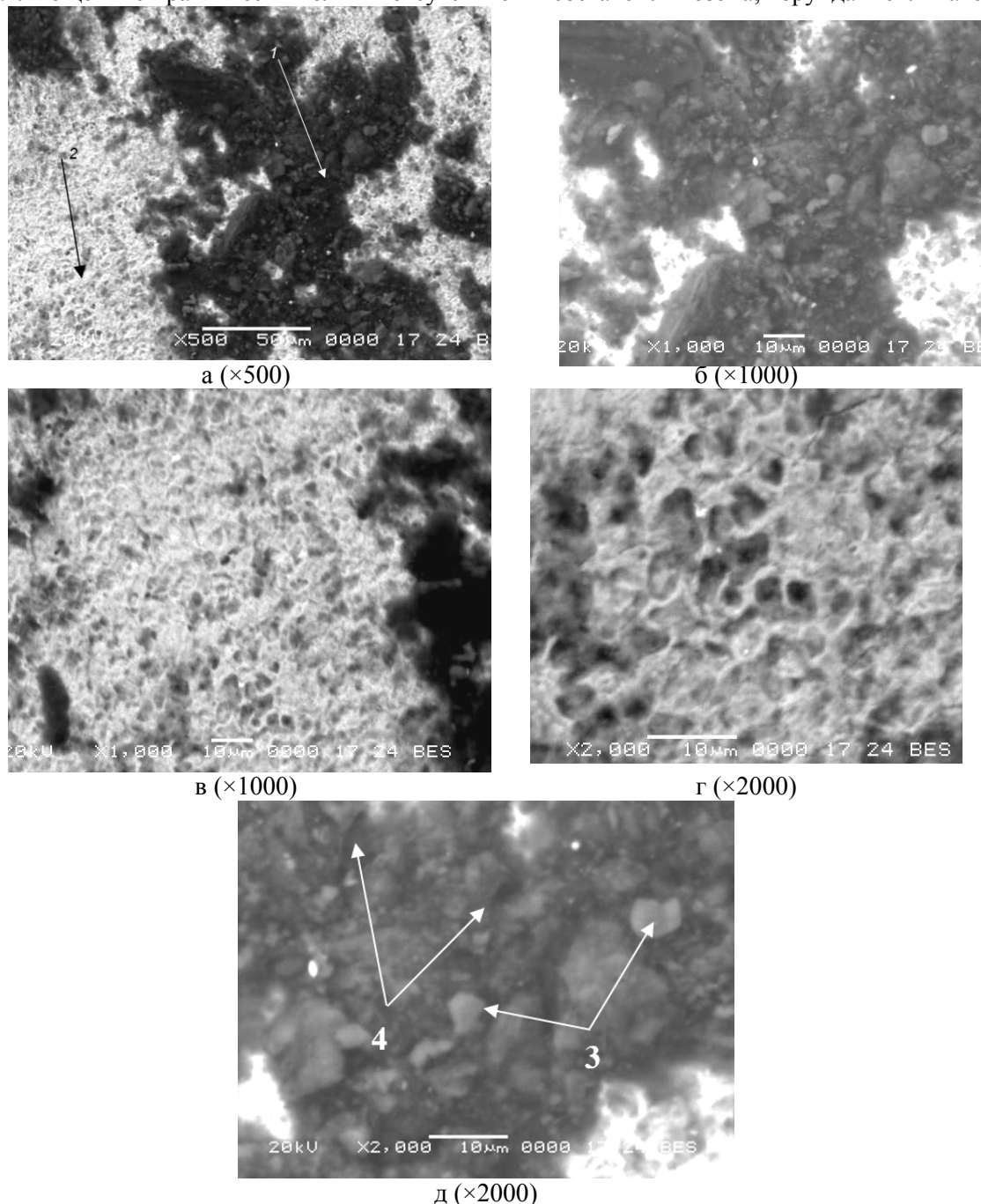


Рис. 2. Структура поверхностной пленки стали 45 после закалки в воду (исследования методом сканирующей электронной микроскопии)

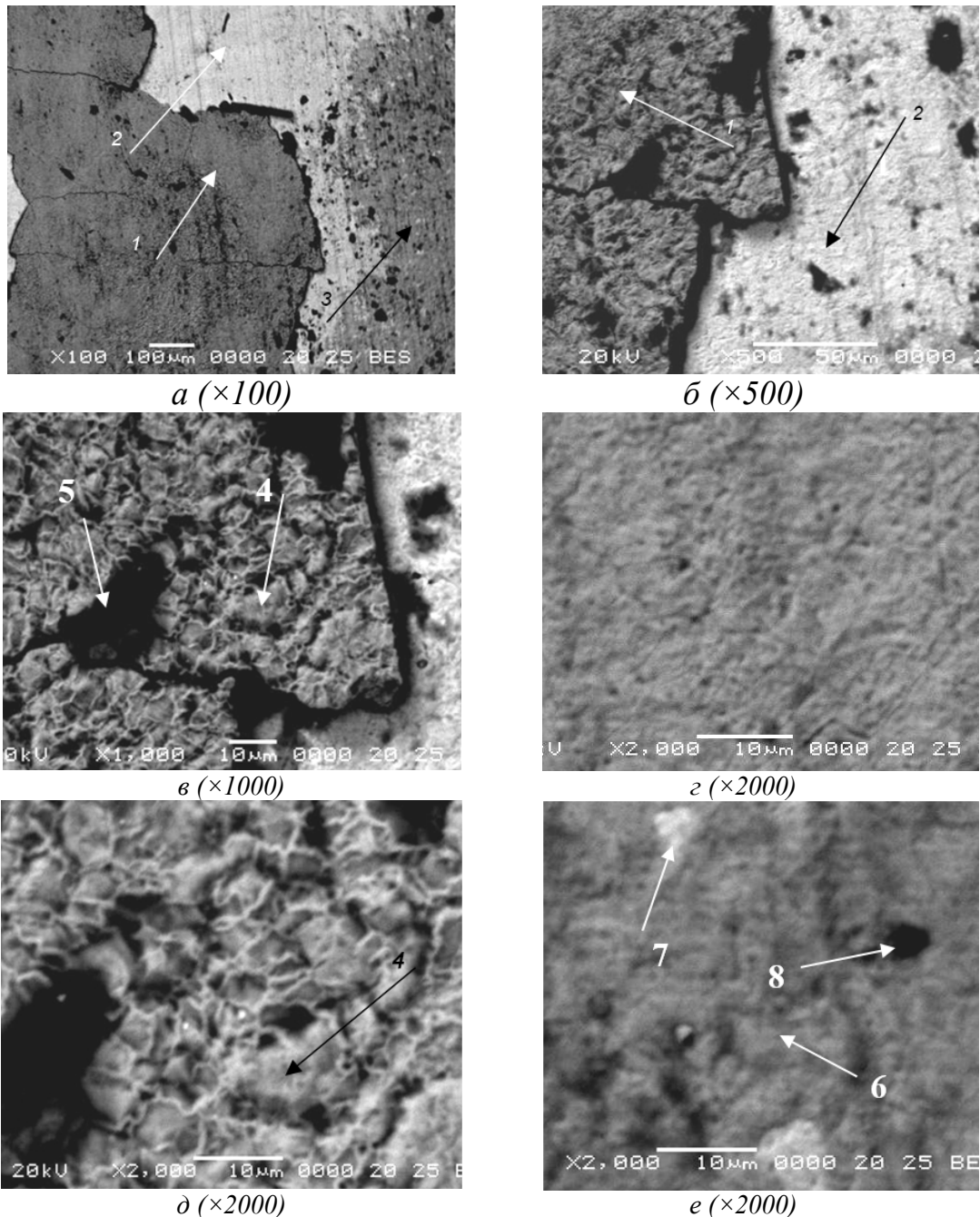
Таблица 2

Макро- и микросостав поверхности закаливаемых изделий из стали 45 (% массе)

Охлаждающая среда	Позиция включения	C	O	Al	Si	P	S	Na	Mg	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
вода	средний (рис. 2а)	32,50	8,51	1,33	1,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,01	54,73
	1(рис.2а); 1(рис.2б)	48,09	28,42	11,10	11,29	-	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00
	2(рис.2а)	22,03	7,74	0,42	0,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,20	67,92
	3(рис. 2д)	41,26	35,42	10,63	10,65	0,04	0,07	-	-	-	0,86	-	-	-	0,01	1,05
	4(рис. 2д)	66,90	8,00	7,69	6,99	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	0,12	10,10
масло	1(рис.2 а) 1(рис.4.21б)	31,20	24,12	1,03	0,92	0,07	0,01	0,44	-	-	0,06	0,14	-	-	0,40	41,61
	2(рис.4.21а) 2(рис.4.21б)	26,85	3,59	0,10	0,23	0,07	0,26	0,15	-	-	0,12	0,02	-	-	1,14	67,44
	3(рис.4.21а)	28,64	19,14	0,38	4,03	0,27	0,10	0,11	-	-	0,04	0,10	1,01	0,61	1,08	44,50
	4(рис.4.21в) 4(рис.4.21д)	12,06	27,82	0,17	-	-	0,13	-	-	-	-	0,15	-	-	0,97	58,70
	5(рис.4.21в)	54,88	22,23	7,61	7,98	-	1,11	0,12	0,02	0,52	0,55	1,45	0,15	0,09	-	3,31
	6(рис.4.21е)	19,12	18,81	0,19	4,26	0,50	0,15	-	-	-	0,11	0,04	-	0,64	1,27	54,89
	7(рис.4.21е)	7,51	-	0,22	0,64	0,04	0,22	0,14	-	0,10	-	0,04	-	0,25	1,53	89,31
	8(рис.4.21е)	9,82	1,88	0,16	1,08	0,03	0,05	-	-	0,15	0,01	0,19	-	0,80	1,47	84,36
1,6%-ныйраст-ворполимера	средний рис.4.22а	33,27	16,26	2,39	2,61	0,16	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,55	44,59
	1(рис.4.22а)	14,90	15,04	0,37	1,15	-	0,09	0,79	0,08	0,16	-	0,18	-	-	1,42	65,83
	2(рис.4.22а)	50,98	28,03	7,24	6,84	0,05	0,21	0,08	0,09	-	0,17	0,43	0,16	-	0,17	5,54
	3(рис.4.22г)	32,96	36,16	15,14	13,94	0,19	-	0,23	0,01	-	-	0,15	-	-	0,14	1,08
	4(рис.4.22г)	65,18	26,25	3,39	3,45	0,09	0,20	0,32	0,02	0,24	0,10	0,13	0,01	-	-	0,62
	5(рис.4.22е)	12,94	14,74	0,26	0,91			2,04				0,21	0,01		1,09	67,80
	6(рис.4.22е)	16,95	12,74	0,28	1,02	0,16	0,12	0,91	0,37	0,03	0,05	0,16	-	-	0,63	66,59

На темных алюмосиликатных участках пленки также наблюдается химическая неоднородность: более светлые включения (поз. 3 рис. 2д) близки к среднему составу темной составляющей пленки (поз. 1 рис. 2а) с присутствием калия; более темные составляющие (поз. 4 рис. 2д) имеют значительно меньшую степень окисленности. Все составляющие пленки содержат структурно свободный углерод, образующийся из-за протекания высокотемпературных массообменных процессов на межфазной границе металл – охлаждающая жидкость (водная среда). Их сущность заключается в возникновении микрогальванических высокотемпературных электрохимических процессов и растворении железа в поверхностном слое на глубине в несколько микрометров.

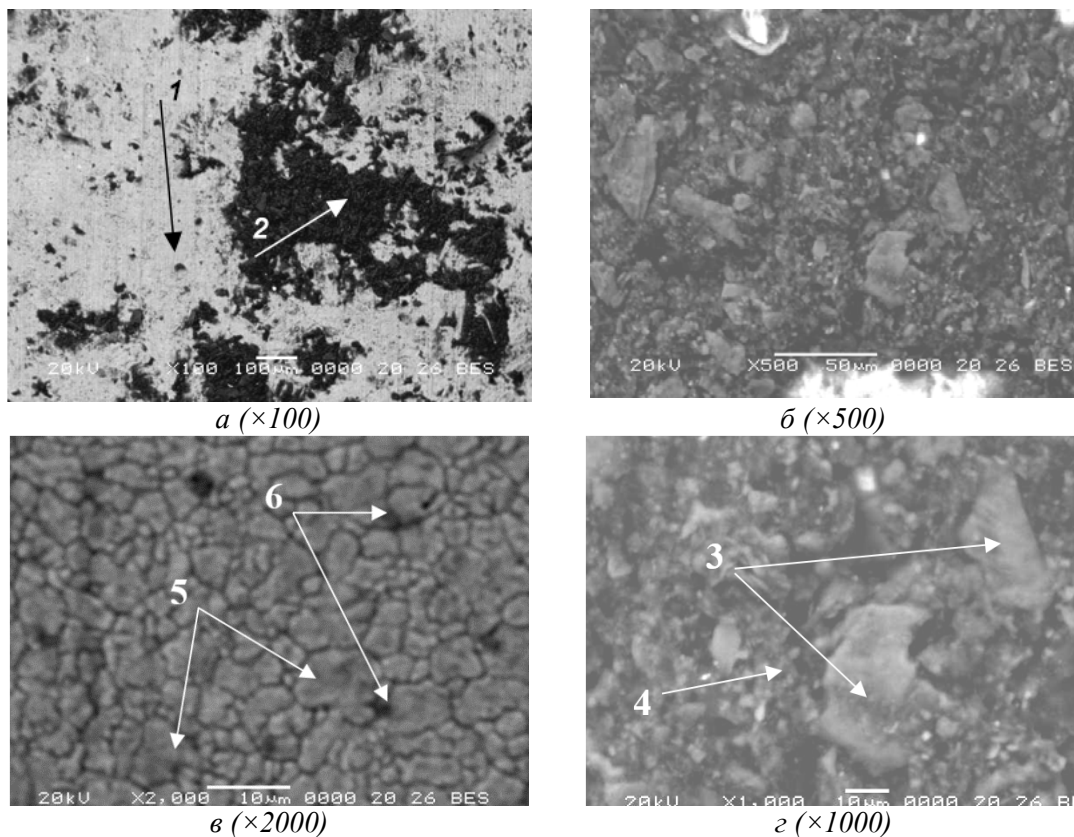
После закалки в масло необходимо проводить обезжиривание (промывку) и при необходимости химическую очистку поверхности изделий. Такая пленка состоит из трех принципиально отличающихся участков (рис. 3).



**Рис. 3. Структура поверхностной пленки стали 45 после закалки в масло (исследования методом сканирующей электронной микроскопии)**

Микросостав темных участков пленки (табл. 2) близок к оксидам и карбидам предпочтительно железа сложного состава (поз. 1 рис. 3а). В то же время светлые участки пленки состоят в основном из карбидов железа (поз. 2 рис. 3а). Серые участки пленки (поз. 3 рис. 3а) содержат как и темные участки оксиды и карбиды предпочтительно железа сложного состава с присутствием силикатов и титансодержащих соединений. Темные участки пленки состоят из оксидов железа (поз. 4 рис. 3в) и алюмосиликатов (поз. 5 рис. 3в). В составе серых участков пленки присутствуют включения (поз. 6 рис. 3е) примерно совпадающие с их средним составом при меньшей концентрации углерода, практически чистые участки железа (поз. 7 рис. 3в) и незначительно окисленные включения железа (поз. 8 рис. 3в).

После закалки в водно-акриловом полимере образуется тончайшая оксидокарбидная железосодержащая пленка (табл. 2) с присутствием небольших количеств глинозема, корунда и силикатов (рис. 4а). Светлая составляющая такой пленки (поз. 1 рис. 4.а) состоит из оксидов и карбидов предпочтительно железа сложного состава, имеющих мелкозернистое строение (поз. 5 рис. 4в) с межзерненными границами (поз. 6 рис. 4в) содержащими дополнительно соединения Mg и K. Темная составляющая пленки (поз. 2 рис. 4а) включает алюмосиликаты в железосодержащих оксидокарбидных включениях с неоднородными по составу зернами (более светлыми (поз. 3 рис. 4з) с более высокой концентрацией Al, Si, O и более темными с (поз. 4 рис. 4з) с более высокой концентрацией углерода. Нужно отметить, что повышенная концентрация структурно свободного углерода в составе пленок после охлаждения как в масле, так и в растворе полимера, вероятно, не связана с процессами пиролиза охлаждающих сред, а объясняется высокотемпературными окислительными процессами на поверхности металла.



**Рис. 4. Структура поверхностной пленки стали 45 после закалки в 1,6 %-ном растворе полимера (исследования методом сканирующей электронной микроскопии)**

#### **Заключение**

Обоснованы физико-химические процессы на границе металл-охлаждающая среда, создана на основе отечественных водорастворимых полимеров (полиакриламидов, полиакрилатов) не обладающая огнеопасностью и вредным воздействием на организм человека универсальная технологическая среда для термической обработки металлов, которая в зависимости от концентрации моделирует условия охлаждения в существующих средах, в т.ч. масляных.

Исследовано влияние охлаждающей среды на качество поверхности закаливаемых изделий, при этом весовым методом, методом погружения, методом снятия поляризационных кривых и диаграмм Эванса исследовались массообменные процессы на межфазной границе металл – охлаждающая среда. Методом сканирующей электронной микроскопии определены структура и микросостав пленок образованных на закаленной поверхности, а также отдельные составляющие таких пленок.

1. Ю.С. Саркисов, В.А. Аметов, И.А. Курзина, Ю.А. Власов. Ресурсосберегающие технологии повышения качества и долговечности деталей, узлов и механизмов на нано-, мезо- и макроуровнях. Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316. № 2. – с. 5-12.
2. Минаев А.Н., Попов А.П. Деревцов Н.М. Химическая организация вещества в неорганических и биологических объектах //Известия МАИ ВШ. – 2001. – № 4 (18). – С. 118–127.
3. Гарост, А. И. Железоуглеродистые сплавы: структурообразование и свойства / А. И. Гарост. – Минск: Беларус. навука, 2010. – 252 с.
4. Способ термической обработки изделий из черных металлов : пат. 11233 Респ. Беларусь : МПК7 С 21 D 1/56 / Гарост А. И., Шишаков Е. П., Корнейчик А. К.; патентообладатель УО «БГТУ». – № а20070625; заявл. 24.05.2007; опубл. 30.10.2008 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлект. уласнасці. – 2008. – № 5.

Стаття прийнята до редакції 12.03.2015.